

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072484

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039  
 C08K 5/00  
 C08L 33/06  
 C08L 35/00  
 C08L 45/00  
 H01L 21/027

(21)Application number : 2001-108824

(71)Applicant : JSR CORP  
INTERNATL BUSINESS MACH CORP <IBM>

(22)Date of filing : 06.04.2001

(72)Inventor : NISHIMURA YUKIO  
YAMAHARA NOBORU  
YAMAMOTO MASASHI  
KAJITA TORU  
SHIMOKAWA TSUTOMU  
ITO HIROSHI

(30)Priority

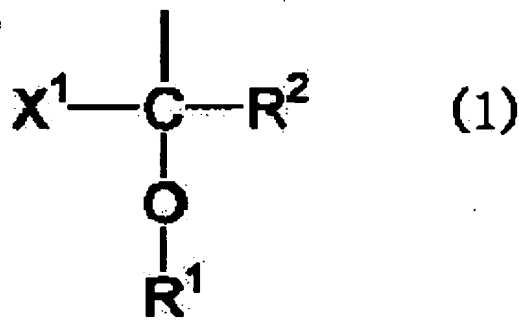
Priority number : 2000182297 Priority date : 16.06.2000 Priority country : JP

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new radiation sensitive resin composition having high transparency to radiation, having excellent basic properties as a resist, e.g. sensitivity, resolution and pattern shape, not causing development defects in microfabrication and capable of producing semiconductor devices in a high yield.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains (A) an acid dissociable group-containing resin having a structure of formula (1) (where R1 is H, a monovalent acid dissociable group, an alkyl having no acid dissociable group or an alkylcarbonyl having no acid dissociable group; X1 is a 1-4C linear or branched fluoroalkyl; and R2 is H, a linear or branched alkyl or a linear or branched fluoroalkyl) and (B) a radiation sensitive acid generating agent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-72484

(P2002-72484A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	
35/00		35/00	
45/00		45/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 47 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-108824 (P2001-108824)

(22) 出願日 平成13年4月6日 (2001.4.6)

(31) 優先権主張番号 特願2000-182297 (P2000-182297)

(32) 優先日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーン

ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN

ESS MASCHINES CORPO

RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州

アーモンク (番地なし)

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

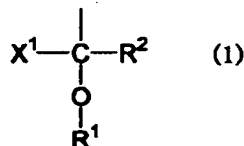
(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1) で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに (B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化1】



【一般式 (1) において、R<sup>1</sup> は水素原子、1 価の酸解離性基、酸解離性基をもたないアルキル基または酸解離性基をもたないアルキルカルボニル基を示し、X<sup>1</sup> は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル

基を示し、R<sup>2</sup> は水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。]

【請求項１】 （Ａ）下記一般式（１）で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに（Ｂ）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

$$\begin{array}{c} | \\ \text{X}^1 - \text{C} - \text{R}^2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{R}^1 \end{array} \quad (1)$$

【請求項2】 (A) 下記一般式(2)に示す繰返し単位(1)を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

$$\begin{array}{c}
 \text{(HC-CH)} \\
 | \\
 \text{Cyclohexene ring} \\
 | \\
 \text{Cyclohexene ring} \\
 | \\
 \text{Cyclohexene ring} \\
 | \\
 \text{R}^3 - \text{C}(\text{R}^4) = \text{C}(\text{R}^5) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{X}^1)(\text{R}^2) - \text{O} - \text{R}^1
 \end{array}
 \quad (2)$$

〔一般式（２）において、 $R^1$  は水素原子、１価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数１～６のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数２～７のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数１～４の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数１～１０の直鎖状もしくは分岐状のフッ

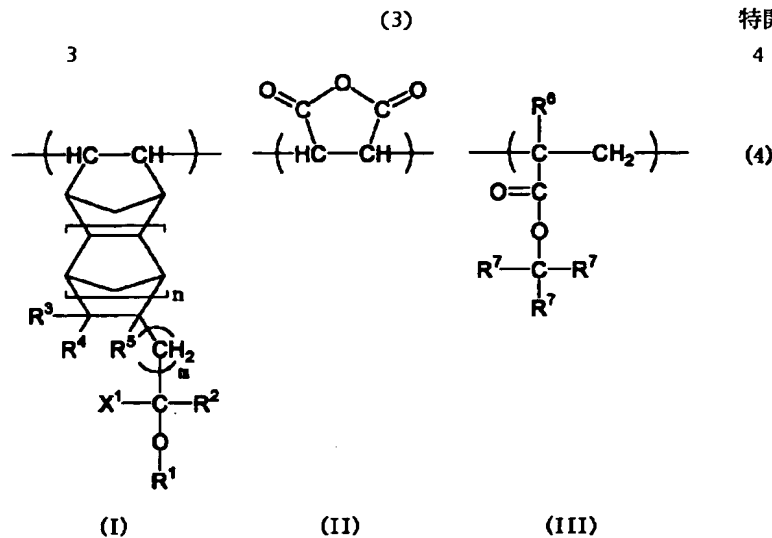
【請求項 3】 (A) 下記一般式(3)に示す繰返し単位(I)と繰返し単位(II)とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂、並びに  
(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

(I) (II)

〔一般式(3)において、 $R^1$  は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$  は0～2の整数であり、 $m$  は0～3の整数である。〕

【請求項４】（Ａ）成分のアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂が下記一般式（４）に示す繰返し単位（Ⅰ）と繰返し単位（Ⅱ）と繰返し単位（Ⅲ）とを有する樹脂であることを特徴とする請求項３記載の感放射線性樹脂組成物。

【化4】



〔一般式(4)において、 $R^1$  は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$  は0～2の整数であり、 $m$  は0～3の整数であり、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を示し、各  $R^7$  は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの  $R^7$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $R^7$  が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【請求項5】 (A) 下記一般式(5)に示す構造単位(IV)を有する酸解離性基含有樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【化5】

〔一般式(5)において、 $R^1$  は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、 $X^1$  は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^2$  は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は相互に独立に水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$  は0～2の整数であり、 $m$  は0～3の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザ等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

50 【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 $\mu$ m以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20 $\mu$ m以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）が注目されている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の $\alpha$ -ブチルエステル基またはフェノールの $\alpha$ -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する $\alpha$ -ブチルエステル基あるいは $\alpha$ -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例

えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラン基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、 $\alpha$ -ブチルエステル基、 $\alpha$ -ブチルカーボネート基等の $\alpha$ -ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

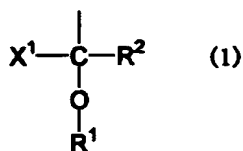
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れるのみならず、微細加工時に現像欠陥を生じることがなく、半導体素子を高い歩留りで製造することができる新規な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、（A）下記一般式（1）で表される構造を有する酸解離性基含有樹脂、並びに（B）感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物

【化6】



〔一般式(1)において、 $\text{R}^1$ は水素原子、1価の酸解離性基、酸解離性基をもたない炭素数1～6のアルキル基または酸解離性基をもたない炭素数2～7のアルキルカルボニル基を示し、 $\text{X}^1$ は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示し、 $\text{R}^2$ は水素原子、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基を示す。〕によって達成される。

【0007】以下、本発明を詳細に説明する。

#### (A) 成分

本発明における(A)成分は、前記式(1)で表される構造(以下、「構造(1)」という。)を有する酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。本発明においては、樹脂(A)が構造(1)を有することにより、化学増幅型レジストとして、特に、現像液に対する溶解性に優れ、現像欠陥のない感放射線性樹脂組成物を得ることができる。

【0008】一般式(1)において、 $\text{R}^1$ の1価の酸解離性基(以下、「酸解離性基(i)」という。)としては、例えば、3級アルキル基、アセタール基、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基(但し、3級アルキル基を除く。)、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。

【0009】酸解離性基(i)において、3級アルキル基としては、例えば、*t*-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-メチル-1-エチルブチル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1-メチル-1-エチルペンチル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘプチル基、1, 1-ジメチルオクチル基等を挙げることができる。また、アセタール基としては、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*n*-プロポキシメトキシ基、*i*-プロポキシメトキシ基、*n*-ブトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基、*n*-ペンチルオキシメトキシ基、*n*-ヘキシルオキシメトキシ基、シクロペンチルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-*n*-ブトキシエトキシ基、1-*t*-ブトキシエトキシ基、1-*n*-ペンチルオキシエトキシ基、1-*n*-ヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、(シクロヘキル)(メトキ

シ)メトキシ基、(シクロヘキル)(エトキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(*n*-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(*i*-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基等を挙げることができる。

【0010】また、置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、*i*-プロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1, 1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1, 1-ジエトキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*i*-プロポキシカルボニルエチル基、1-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、1-*t*-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、1-置換プロピル基としては、例えば、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。

【0011】また、1-分岐アルキル基としては、例えば、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、1-メチルブチル基等を挙げることができる。また、シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、*i*-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-*i*-プロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-*t*-ブチルシリル基、トリ-*t*-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。また、ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、*i*-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-*i*-プロピルゲルミル基、トリ-*i*-プロピルゲルミル基、

t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0012】また、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、パレリル基、ビパロイル基、イソパレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、バルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジボイル基、ビペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。さらに、環式酸解離性基としては、例えば、3-オキソシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブプロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、2-オキソ-4-メチル-4-テトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0013】これらの酸解離性基(i)のうち、t-ブチル基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、メトキシメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-エトキシプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が好ましい。

【0014】また、R<sup>1</sup>の酸解離性基をもたない炭素数1~6のアルキル基は、直鎖状、分岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

【0015】また、R<sup>1</sup>の酸解離性基をもたない炭素数

2~7のアルキルカルボニル基は、直鎖状、分岐状もしくは環状であることができ、その例としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基、n-プロピルカルボニル基、n-ブチルカルボニル基、i-ブチルカルボニル基、n-ペンチルカルボニル基、i-ペンチルカルボニル基、n-ヘキシルカルボニル基、i-ヘキシルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基等を挙げることができる。これらのアルキルカルボニル基のうち、特に、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

【0016】一般式(1)におけるR<sup>1</sup>としては、特に、水素原子、前記好ましい酸解離性基(i)、メチル基、エチル基、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基等が好ましい。

【0017】次に、X<sup>1</sup>の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロ-n-プロピル基、1, 1-ジフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロ-n-プロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、パーフルオロ-i-プロピル基、1-フルオロ-n-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ブチル基等を挙げることができる。これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

【0018】次に、R<sup>2</sup>の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ヘキシル基等が好ましい。

【0019】また、R<sup>2</sup>の炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、パーフルオロエチル基、1-フルオロ-n-プロピル基、1, 1

10

20

30

40

50



11

ジフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロ-n-プロピル基、3, 3, 3, 2, 2-ペンタフルオロ-n-プロピル基、パーフルオロ-n-プロピル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基、2-トリフルオロ-1-メチルエチル基、パーフルオロ-i-プロピル基、1-フルオロ-n-ブチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4-トリフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロ-n-ブチル基、4, 4, 4, 3, 3, 2, 2-ヘプタフルオロ-n-ブチル基、パーフルオロ-n-ブチル基、2-フルオロ-2-メチルプロピル基、1-フルオロ-1-メチルプロピル基、1-フルオロ-n-ペンチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ペンチル基、5, 5, 5-トリフルオロ-n-ペンチル基、1-フルオロ-n-ヘキシル基、1, 1-ジフルオロ-n-ヘキシル基、6, 6, 6-トリフルオロ-n-ヘキシル基、1-フルオロ-n-ヘプチル基、1, 1-ジフルオロ-n-ヘプチル基、7, 7, 7-トリフルオロ-n-ヘプチル基、1-フルオロ-n-オクチル基、1, 1-ジフルオロ-n-オクチル基、8, 8, 8-トリフルオロ-n-オクチル基、2-フルオロ-2-エチルヘキシル基、1-フルオロ-n-ノニル基、1, 1-ジフルオロ-n-ノニル基、9, 9, 9-トリフルオロ-n-ノニル基、1-フルオ\*

10

20

12

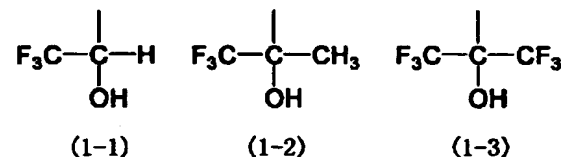
\*ロ-n-デシル基、1, 1-ジフルオロ-n-デシル基、10, 10, 10-トリフルオロ-n-デシル基等を挙げることができる。これらのフッ素化アルキル基のうち、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、パーフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2-トリフルオロエチル基、1-フルオロ-1-メチルエチル基等が好ましい。

【0020】一般式(2)におけるR<sup>2</sup>としては、特に、水素原子、メチル基、パーフルオロメチル基等が好ましい。

【0021】構造(1)の好ましい具体例としては、下記式(1-1)～(1-12)で表される構造等を挙げることができる。

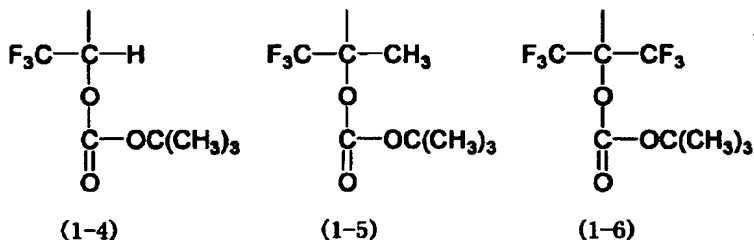
【0022】

【化7】



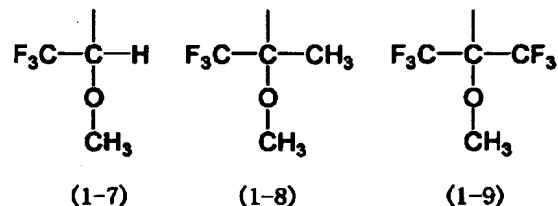
【0023】

【化8】



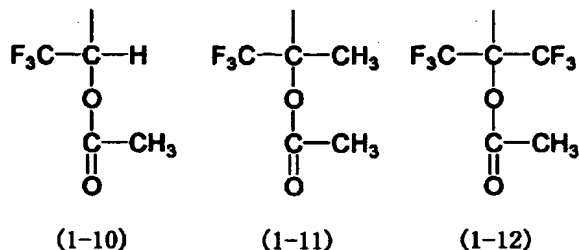
【0024】

【化9】



【0025】

【化10】



【0026】これらの構造(1)のうち、特に、式(1-50

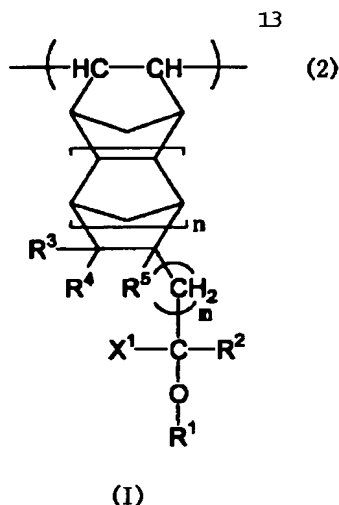
-3)、式(1-6)、式(1-12)等が好ましい。

【0027】樹脂(A)は、構造(1)を有する酸解離性基含有樹脂である限り、特に限定されるものではなく、付加重合系樹脂、重付加系樹脂、開環重合系樹脂、重縮合系樹脂等の何れでもよいが、放射線に対する透明性等の観点から、芳香族環をもたないか、あるいは芳香族環の含量が可及的に少ない樹脂が好ましい。本発明における好ましい樹脂(A)としては、例えば、下記一般式(2)に示す繰返し単位(1)を有する酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A1)」という。)、下記一般式(5)に示す構造単位(IV)を有する酸解離性基含有樹脂(以下、「樹脂(A2)」という。)等を挙げることができる。

【0028】

【化11】

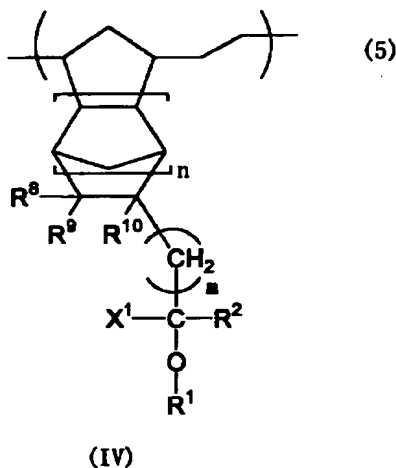
40



〔一般式(2)において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式(1)におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は相互に独立に水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1価の酸素原子含有極性基または1価の窒素原子含有極性基を示し、 $n$ は0~2の整数であり、 $m$ は0~3の整数である。〕

【0029】

【化 12】



〔一般式(5)において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式(1)におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  は相互に独立に水素原子、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、1個の酸素原子含有極性基または1個の窒素原子含有極性基を示し、 $n$ は0~2の整数であり、 $m$ は0~3の整数である。〕

【0030】まず、樹脂(A1)について説明する。一般式(2)において、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロ

10

20

30

40

50

ビル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0031】また、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  の1価の酸素原子含有極性基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基等を挙げることができる。これらの酸素原子含有極性基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

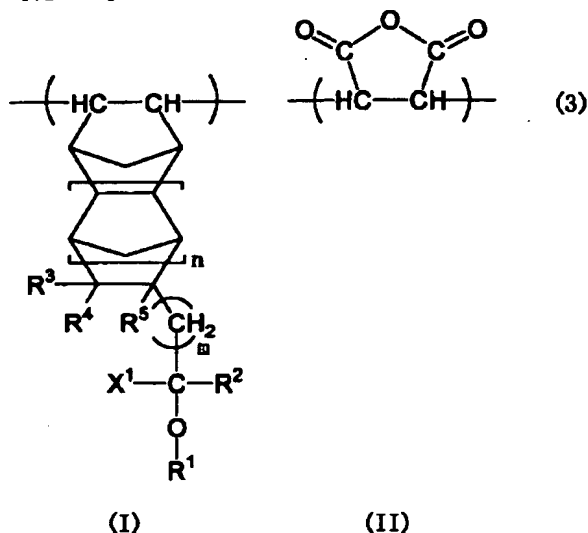
【0032】また、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  の1価の窒素原子含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-n-プロピル基、2-シアノ-n-プロピル基、3-シアノ-n-プロピル基、1-シアノ-n-ブチル基、2-シアノ-n-ブチル基、3-シアノ-n-ブチル基、4-シアノ-n-ブチル基等の炭素数2～5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等を挙げることができる。これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

【0033】一般式(2)における $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。また、一般式(2)における $n$ および $m$ としてはそれぞれ、0または1が好ましい。樹脂(A1)において、繰返し単位(1)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0034】本発明における好ましい樹脂（A1）としては、例えば、下記一般式（3）に示す繰返し単位（I）と繰返し単位（II）とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂（以下、「樹脂（A1-1）」という。）、下記一般式（4）に示す繰返し単位（I）と繰返し単位（II）と繰返し単位（III）とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の酸解離性基含有樹脂（以下、「樹脂（A1-2）」という。）等を挙げることができる。

【0035】

【化13】

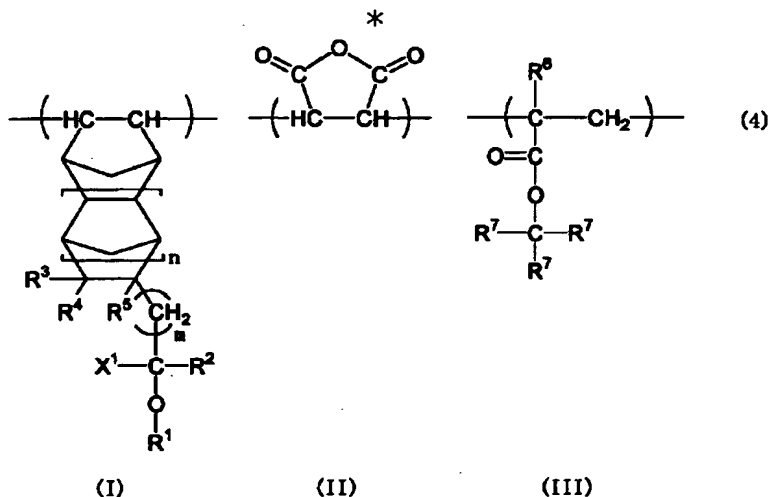


\*〔一般式(3)において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式(1)におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  は一般式(2)におけるそれぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  と同義である。〕

【0036】

【化14】

10



〔一般式(4)において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式(1)におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  は一般式(2)におけるそれぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  と同義であり、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を示し、各  $R^7$  は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの  $R^7$  が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの  $R^7$  が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。〕

【0037】一般式(4)において、 $R^7$  の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチ

ルプロピル基、 $t$ -ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0038】また、 $R^7$  の炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基、および何れか2つの  $R^7$  が相互に結合して形成した炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタンや、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類等に由来する脂肪族環からなる基；これらの脂肪族環からなる基を、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等を挙げることができる。これらの1価または2価の脂環式炭化水素基のうち、特に、ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンまたは

50

アダマンタンに由来する脂肪族環からなる基や、これらの脂肪族環からなる基を前記アルキル基で置換した基等が好ましい。

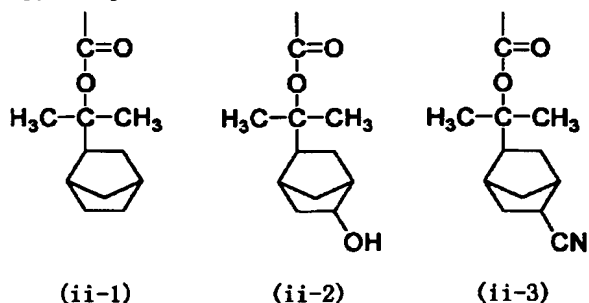
【0039】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノプロピル基、2-シアノプロピル基、3-シアノプロピル基、1-シアノブチル基、2-シアノブチル基、3-シアノブチル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、特に、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0040】一般式(4)における繰返し単位(III)中の基-COO-C(R')<sub>3</sub>は、そのカルボニルオキシ基(COO-)と-C(R')<sub>3</sub>との間が酸の存在下で解離するものであり、以下では、基-COO-C(R')<sub>3</sub>を酸解離性基(ii)という。

【0041】酸解離性基(ii)の好ましい具体例としては、t-ブトキシカルボニル基や、下記式(ii-1)~(ii-57)で表される基等を挙げることができる。

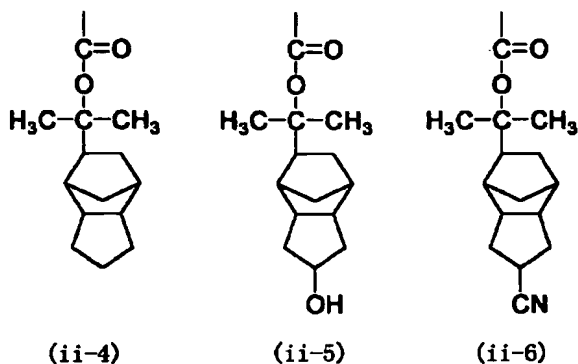
【0042】

【化15】



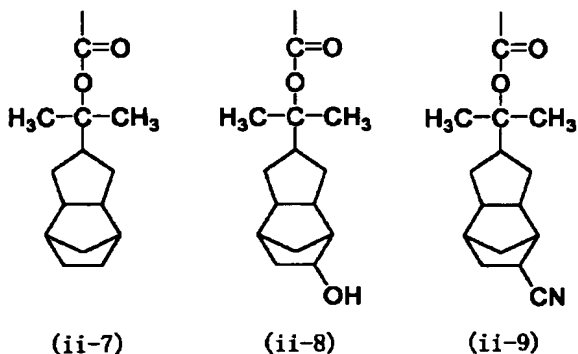
【0043】

【化16】



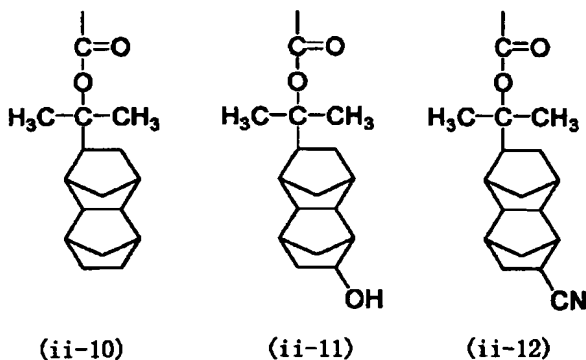
【0044】

【化17】



【0045】

【化18】

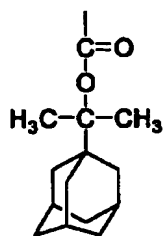


【0046】

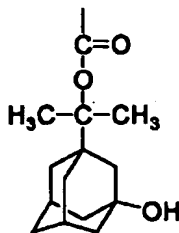
【化19】

19

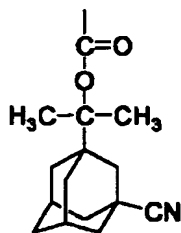
20



(ii-13)

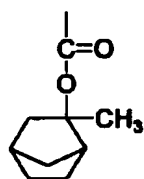


(ii-14)

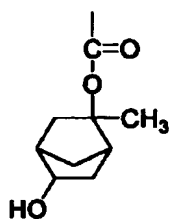


(ii-15)

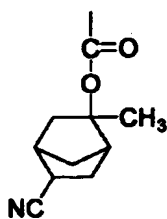
[0047]  
[化20]



(ii-16)

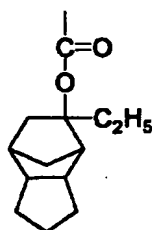


(ii-17)

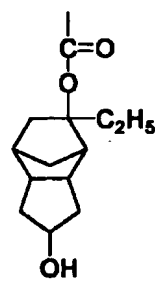


(ii-18)

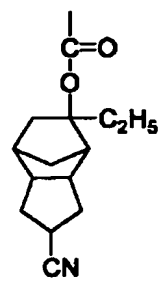
10



(ii-25)



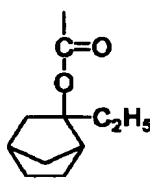
(ii-26)



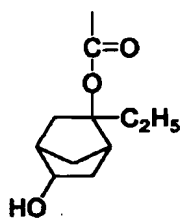
(ii-27)

20

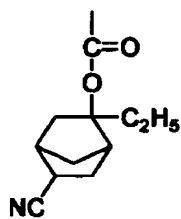
[0048]  
[化21]



(ii-19)

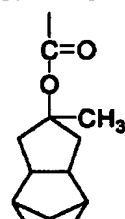


(ii-20)

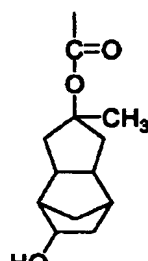


(ii-21)

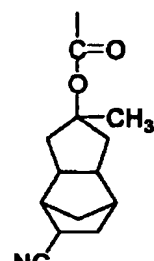
[0051]  
[化24]



(ii-28)



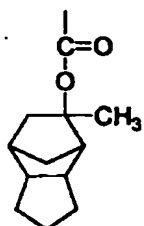
(ii-29)



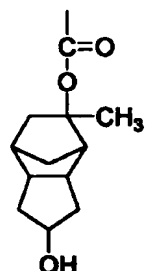
(ii-30)

30

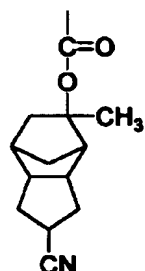
[0049]  
[化22]



(ii-22)

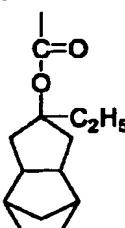


(ii-23)

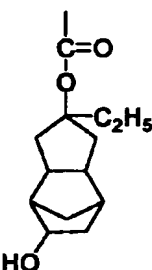


(ii-24)

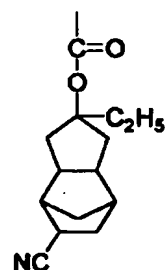
[0052]  
[化25]



(ii-31)



(ii-32)

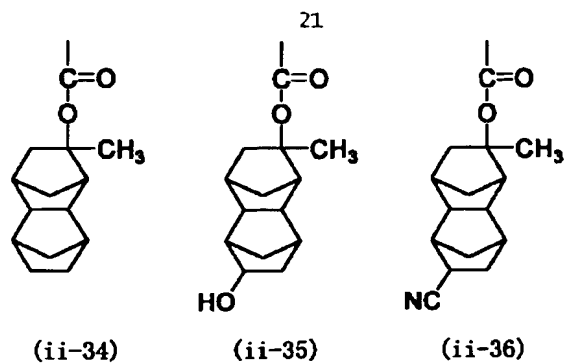


(ii-33)

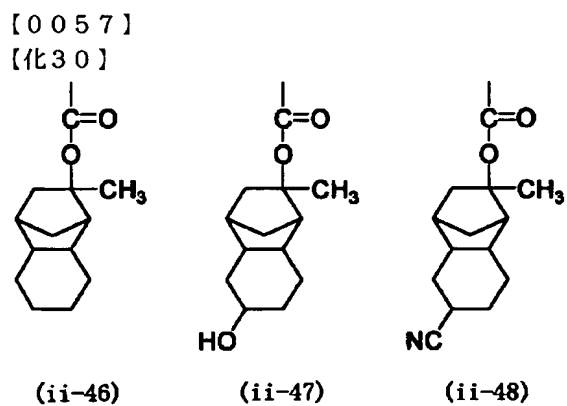
40

[0050]  
[化23]

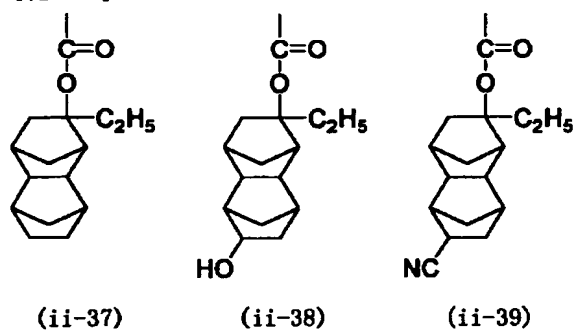
[0053]  
[化26]



10

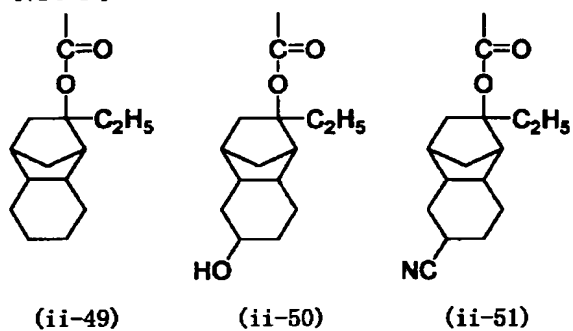


[0054]  
[化27]

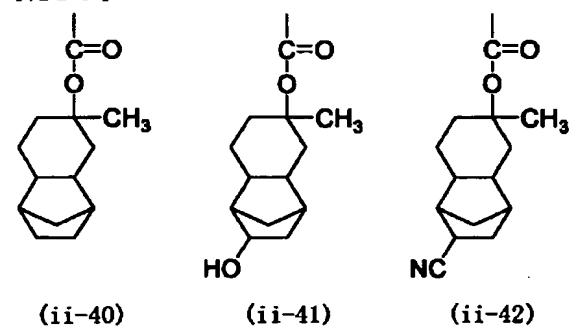


[0058]  
[化31]

20



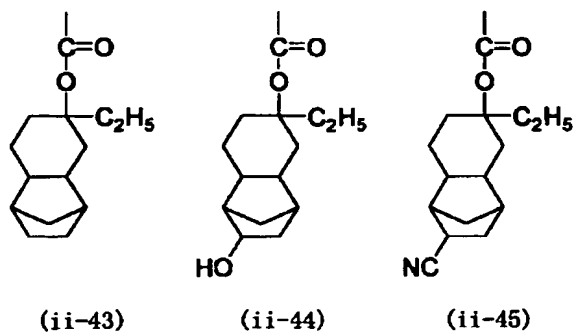
[0055]  
[化28]



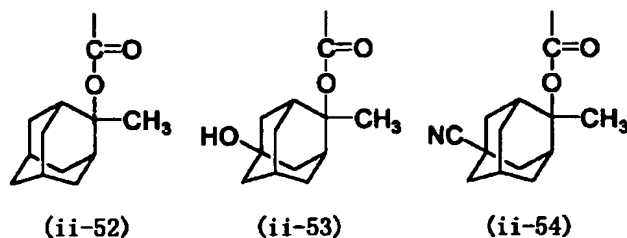
30

[0059]  
[化32]

[0056]  
[化29]

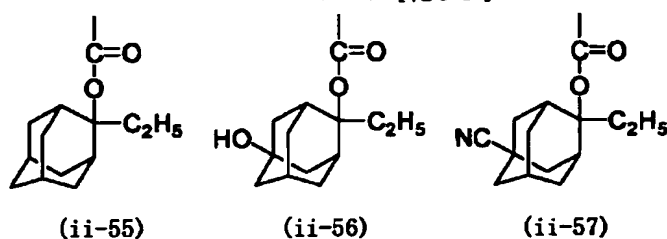


40



【0060】

\* \* 【化33】

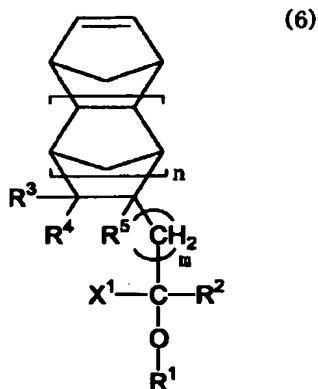


【0061】これらの酸解離性基(ii)のうち、*t*-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基や、式(ii-1)、式(ii-2)、式(ii-10)、式(ii-11)、式(ii-13)、式(ii-14)、式(ii-16)、式(ii-17)、式(ii-22)、式(ii-23)、式(ii-34)、式(ii-35)、式(ii-40)、式(ii-41)、式(ii-52)または式(ii-53)で表される基等が好ましい。

【0062】樹脂(A1)、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)における繰返し単位(I)を与える単量体としては、例えば、下記一般式(6)で表される化合物(以下、「ノルボルネン誘導体(α1)」という。)を挙げることができる。

【0063】

【化34】



【0064】〔一般式(6)において、 $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  は一般式(1)におけるそれぞれ  $R^1$ 、 $X^1$  および  $R^2$  と同義であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  は一般式(2)におけるそれぞれ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $n$  および  $m$  と同義である。〕

【0065】ノルボルネン誘導体(α1)のうち、 $n = m = 0$ の化合物の具体例としては、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-*t*-ブトキシカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-*t*-ブトキシカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メトキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-*t*-ブトキシカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-*t*-ブトキシカルボニルオキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

【0066】また、ノルボルネン誘導体(α1)のうち、 $n = 0$  および  $m = 1$ の化合物の具体例としては、5-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、5-(2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン、

5-(2-トリフルオロメチル-2-メトキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メトキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メトキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチルカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メチルカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等を挙げることができる。

【0067】また、ノルボルネン誘導体( $\alpha 1$ )のうち、 $n=1$ および $m=0$ の化合物の具体例としては、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-メチル-1- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

【0068】また、ノルボルネン誘導体( $\alpha 1$ )のうち、 $n=1$ および $m=1$ の化合物の具体例としては、8-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メトキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2-メチル-2-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2-トリフルオロメチル-2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

【0069】これらのノルボルネン誘導体( $\alpha 1$ )のうち、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メトキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-メチルカルボニルオキシエチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1- $\alpha$ -ブトキシカルボ



ニルオキシエチル) ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-  
-エン、5-[ 2. 2-ビス(トリフルオロメチル)-  
2-ヒドロキシエチル] ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプ  
-2-エン、5-[ 2. 2-ビス(トリフルオロメチ  
ル)-2-メトキシエチル] ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘ  
プト-2-エン、5-[ 2. 2-ビス(トリフルオロメ  
チル)-2-メチルカルボニルオキシエチル] ビシクロ  
[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-[ 2. 2-ビス  
(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニ  
ルオキシエチル] ビシクロ[ 2. 2. 1] ヘプト-2-エ  
ン、

【0070】8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリ  
フルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) テトラシク  
ロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、  
8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメ  
チル-1-メトキシエチル) テトラシクロ[ 4. 4.  
0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2,  
2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-  
メチルカルボニルオキシエチル) テトラシクロ[ 4.  
4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-  
(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル  
-1-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) テトラシ  
クロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エ  
ン、8-[ 2. 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-  
ヒドロキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>.  
1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-[ 2. 2-ビス  
(トリフルオロメチル)-2-メトキシエチル] テトラ  
シクロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エ  
ン、8-[ 2. 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-  
メチルカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[ 4.  
4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、8-  
[ 2. 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブ  
トキシカルボニルオキシエチル] テトラシクロ[ 4. 4.  
0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン等が好ましい。  
ノルボルネン誘導体(α1)は、American Chemical So  
ciety Symposium(1998)において、Hiroshi Ito らに  
より発表された方法(予稿集208~211頁参照)によ  
り合成することができる。

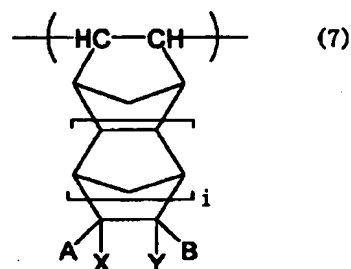
【0071】また、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-  
2)における繰返し単位(II)を与える単量体は、無水  
マレイン酸からなる。無水マレイン酸は、ノルボルネン  
誘導体(α1)および後述するノルボルネン、ノルボル  
ネン誘導体(β-1)や他のノルボルネン誘導体との共重  
合性が高く、無水マレイン酸を共重合させることによ  
り、樹脂(A1-1)および樹脂(A1-2)の分子量を所  
望の値にまで大きくすることができる。また、樹脂(A  
1-2)における繰返し単位(III)を与える単量体は、  
(メタ)アクリル酸中のカルボキシ基を、酸解離性基  
(ii)に変換した化合物からなる。樹脂(A1-2)にお  
いて、繰返し単位(III)は、単独でまたは2種以上が存

在することができる。

【0072】樹脂(A1)、樹脂(A1-1)および樹脂  
(A1-2)は、前記繰返し単位(I)、繰返し単位(I  
I)および繰返し単位(III)以外の繰返し単位(以下、  
「他の繰返し単位(a)」という。)を1種以上有する  
ことができる。他の繰返し単位(a)としては、例え  
ば、下記一般式(7)で表される酸解離性基含有繰返し  
単位(以下、「繰返し単位(7)」という。)を挙げる  
ことができる。

【0073】

【化35】



【一般式(7)において、AおよびBは相互に独立に水  
素原子または酸の存在下で解離して酸性官能基を生じる  
炭素数20以下の酸解離性基を示し、かつAおよびBの  
少なくとも1つが該酸解離性基であり、XおよびYは相  
互に独立に水素原子または炭素数1~4の直鎖状もしくは  
分岐状の1価のアルキル基を示し、iは0~2の整数  
である。】

【0074】一般式(7)において、AおよびBの酸解  
離性基(以下、「酸解離性基(iii)」という。)として  
は、例えば、前記酸解離性(ii)のほか、メトキシカル  
ボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカル  
ボニル基、i-プロポキシカルボニル基、n-ブトキシ  
カルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、1-  
メチルプロポキシカルボニル基、n-ペンチルオキシ  
カルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-  
ヘプチルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカル  
ボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、シクロペン  
チルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボ  
ニル基、4-tert-ブチルシクロヘキシルオキシカルボ  
ニル基、シクロヘプチルオキシカルボニル基、シクロオ  
クチルオキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環  
状のアルコキシカルボニル基；フェノキシカルボニル  
基、4-tert-ブチルフェノキシカルボニル基、1-ナフ  
チルオキシカルボニル基等のアリーロキシカルボニル  
基；ベンジルオキシカルボニル基、4-tert-ブチルベン  
ジルオキシカルボニル基、フェネチルオキシカルボニル  
基、4-tert-ブチルフェネチルオキシカルボニル基等の  
アラキルオキシカルボニル基；

【0075】1-メトキシエトキシカルボニル基、1-  
エトキシエトキシカルボニル基、1-n-プロポキシエ

トキシカルボニル基、1-*i*-プロポキシエトキシカルボニル基、1-*n*-ブトキシエトキシカルボニル基、1-(2'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-メチルプロポキシ)エトキシカルボニル基、1-*t*-ブトキシエトキシカルボニル基、1-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシ)エトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の1-アルキルオキシエトキシカルボニル基；1-フェノキシエトキシカルボニル基、1-(4'-*t*-ブチルフェノキシ)エトキシカルボニル基、1-(1'-ナフチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アリーロキシエトキシカルボニル基；1-ベンジルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-*t*-ブチルベンジルオキシ)エトキシカルボニル基、1-フェネチルオキシエトキシカルボニル基、1-(4'-*t*-ブチルフェネチルオキシ)エトキシカルボニル基等の1-アラルキルオキシエトキシカルボニル基；

【0076】メトキシカルボニルメトキシカルボニル基、エトキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、1-メチルプロポキシカルボニルメトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメトキシカルボニル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメトキシカルボニル基；メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、*n*-プロポキシカルボニルメチル基、*i*-プロポキシカルボニルメチル基、*n*-ブトキシカルボニルメチル基、2-メチルプロポキシカルボニルメチル基、1-メチルプロポキシカルボニルメチル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、シクロヘキシルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニルメチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシカルボニルメチル基；フェノキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルフェノキシカルボニルメチル基、1-ナフチルオキシカルボニルメチル基等のアリーロキシカルボニルメチル基；ベンジルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニルメチル基、フェネチルオキシカルボニルメチル基、4-*t*-ブチルフェネチルオキシカルボニルメチル基等のアラルキルオキシカルボニルメチル基；

【0077】2-メトキシカルボニルエチル基、2-エトキシカルボニルエチル基、2-*n*-プロポキシカルボニルエチル基、2-*i*-プロポキシカルボニルエチル基、2-*n*-ブトキシカルボニルエチル基、2-(2'-メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-(1'-

メチルプロポキシ)カルボニルエチル基、2-*t*-ブトキシカルボニルエチル基、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)エチル基等の直鎖状、分岐状もしくは環状の2-アルコキシカルボニルエチル基；2-フェノキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルフェノキシカルボニル)エチル基、2-(1'-ナフチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アリーロキシカルボニルエチル基；2-ベンジルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルベンジルオキシカルボニル)エチル基、2-フェネチルオキシカルボニルエチル基、2-(4'-*t*-ブチルフェネチルオキシカルボニル)エチル基等の2-アラルキルオキシカルボニルエチル基や、テトラヒドロフラニルオキシカルボニル基、テトラヒドロピラニルオキシカルボニル基等を挙げることができる。

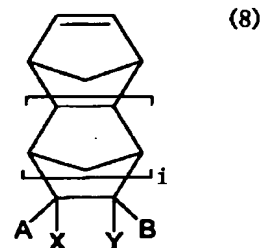
【0078】これらの酸解離性基 (iii)のうち、*t*-ブトキシカルボニル基や、式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基のほか、基- $\text{COOR}'$ 〔但し、 $\text{R}'$ は炭素数1~19の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕または基- $\text{COOCH}_2\text{COOR}''$ 〔但し、 $\text{R}''$ は炭素数1~17の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。〕に相当するものが好ましい。

【0079】また、XおよびYの炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、特に、メチル基、エチル基等が好ましい。また、一般式 (5) における *i* としては、0 または 1 が好ましい。

【0080】繰返し単位 (7) を与える単量体としては、例えば、下記一般式 (8) で表される化合物 (以下、「ノルボルネン誘導体 ( $\beta$ -1)」という。) を挙げることができる。

【0081】

【化36】



【一般式 (8) において、A、B、X、Y および *i* は一

一般式(7)のそれぞれA、B、X、Yおよびiと同義である。]

【0082】ノルボルネン誘導体(β-1)としては、例えば、一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が前記酸解離性基(ii)であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが0である各化合物；一般式(8)で、AおよびBの一方または両方が前記酸解離性基(ii)であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが1である各化合物のほか、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-プロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-i-プロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2'-メチルプロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチルプロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-t-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロペンチルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0083】5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-エトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-プロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-i-プロボキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-n-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(2'-メチルプロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-メチルプロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t

-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-フェノキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、

【0084】5,6-ジ(メトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(エトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(n-プロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(i-プロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(n-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(2'-メチルプロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-メチルプロボキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(t-ブトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(シクロペンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(4'-t-ブチルシクロヘキシルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(フェノキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-エトキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロフラニルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(テトラヒドロピラニルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、



】ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (フェノキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (1'-エトキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]

】ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (1'-シクロヘキシルオキシエトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (1'-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (テトラヒドロフラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ジ (テトラヒドロピラニルオキシカルボニル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン等を挙げることができる。

【0088】これらのノルボルネン誘導体 (β-1) のうち、一般式 (8) で、AおよびBの一方または両方が、1-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、あるいは前記式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが0である化合物；一般式 (8) で、AおよびBの一方または両方が、1-ブトキシカルボニル基、1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基、あるいは前記式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-10)、式 (ii-11)、式 (ii-13)、式 (ii-14)、式 (ii-16)、式 (ii-17)、式 (ii-22)、式 (ii-23)、式 (ii-34)、式 (ii-35)、式 (ii-40)、式 (ii-41)、式 (ii-52) または式 (ii-53) で表される基であり、AおよびBの残り、X並びにYが水素原子であり、iが1である化合物や、5, 6-ジ (1-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、8-メチル-8-1-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-1-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン等が好ましい。また、これらの好ましいノルボルネン誘導体 (β-1) は、後述する樹脂 (A2) における他の繰返し単位 (b) を与える好ましい単量体として使用することができる。

【0089】繰返し単位 (7) 以外の他の繰返し単位 (a) を与える単量体としては、例えば、ノルボルネン (即ち、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン)、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプ

ト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、【0090】8, 8, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8, 9-テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロイソプロビル-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>] ドデカ-3-エン、8-クロロ-8, 9, 9-トリフルオロテトラシクロ [

4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカ-3-エン、8、9-ジクロロ-8、9-ビス(トリフルオロメチル)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカ-3-エン、8-(2', 2', 2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2', 2', 2'-トリフルオロカルボエトキシ)テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>]ドデカ-3-エン等のノルボルネンあるいはその誘導体(以下、これらをまとめて「ノルボルネン系化合物(β-2)」という。);

【0091】ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]デカ-8-エン、トリシクロ[5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>]デカ-3-エン、トリシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>]ウンデカ-3-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>1.8</sup>]ウンデカ-9-エン、トリシクロ[6. 2. 1. 0<sup>1.8</sup>]ウンデカ-4-エン、テトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0<sup>1.6</sup>]ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0<sup>1.6</sup>]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.12</sup>]ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ[4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>. 0<sup>1.6</sup>]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6. 5. 1. 1<sup>3.6</sup>. 0<sup>2.7</sup>. 0<sup>9.13</sup>]ペンタデカ-4-エン、ペンタシクロ[7. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>9.12</sup>. 0<sup>8.13</sup>]ペンタデカ-3-エン等の他の脂環式不飽和化合物;

【0092】(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチルプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキセニル、(メタ)アクリル酸4-メトキシシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-シクロプロピルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロペンチルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-シクロヘキセニルオキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸2-(4'-メトキシシクロヘキシル)オキシカルボニルエチル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ)アクリル酸テトラシクロデカニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルメチル、(メタ)アクリル酸1-メチルアダマンチル等の(メタ)アクリル酸エステル類; α-ヒドロキシメチルアクリル酸メチル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸エチ

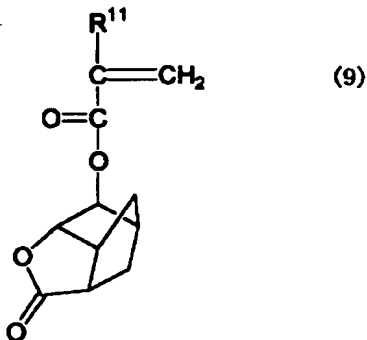
ル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-プロピル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸n-ブチル等のα-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル類;

【0093】α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-メトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-エトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-n-プロボキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-i-プロボキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-n-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(2-メチルプロボキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-メチルプロボキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-t-ブトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-シクロヘキシルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-フェノキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-エトキシエトキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-(1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-テトラヒドロフランニルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、α-(メタ)アクリロイルオキシ-β-テトラヒドロピラニルオキシカルボニル-γ-ブチロラクトン、

【0094】α-メトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-エトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-n-プロボキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-i-プロボキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-n-ブトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(2-メチルプロボキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(1-メチルプロボキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-t-ブトキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-シクロヘキシルオキシカルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-(4-t-ブチルシクロヘキシルオキシ)カルボニル-β-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-フェノキシカルボニル-β

- (メタ) アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、  
 $\alpha$ -(1-エトキシエトキシ)カルボニル- $\beta$ -(メ  
 タ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -  
 (1-シクロヘキシルオキシエトキシ)カルボニル- $\beta$ -  
 (メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、  
 $\alpha$ - $\epsilon$ -ブトキシカルボニルメトキシカルボニル- $\beta$ -  
 (メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -  
 テトラヒドロフラニルオキシカルボニル- $\beta$ -(メ  
 タ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -テ  
 トラヒドロピラニルオキシカルボニル- $\beta$ -(メタ)ア  
 クリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン等の酸解離性基  
 を有する(メタ)アクリロイルオキシラクトン化合物；  
 【0095】 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブ  
 チロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -  
 フルオロ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロ  
 イルオキシ- $\beta$ -ヒドロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -  
 (メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -メチル- $\gamma$ -ブチ  
 ロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -エ  
 チル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイル  
 オキシ- $\beta$ 、 $\beta$ -ジメチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -  
 (メタ)アクリロイルオキシ- $\beta$ -メトキシ- $\gamma$ -ブチ  
 ロラクトン、 $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブ  
 チロラクトン、 $\alpha$ -フルオロ- $\beta$ -(メタ)アクリロイ  
 ルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\beta$ -  
 (メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -  
 メチル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチ  
 ロラクトン、 $\alpha$ -エチル- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオ  
 キシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチル- $\beta$ -  
 (メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\alpha$ -  
 メトキシ- $\beta$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\gamma$ -ブ  
 チロラクトン、 $\alpha$ -(メタ)アクリロイルオキシ- $\delta$ -  
 メバロラクトン等の酸解離性基をもたない(メタ)ア  
 クリロイルオキシラクトン化合物；

【0096】下記一般式(9)で表される化合物；  
 【化37】



【一般式(9)において、 $R^{11}$ は水素原子またはメチル  
 基を示す。】

【0097】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビ  
 ニル等のビニルエステル類；(メタ)アクリロニトリ

ル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、  
 マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリ  
 ル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和  
 ニトリル化合物；(メタ)アクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジ  
 メチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレ  
 インアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコ  
 ンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物； $N$ -  
 ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、 $N$ -ビニルピロリド  
 ン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒  
 素ビニル化合物；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マ  
 レイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無  
 水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサ  
 コン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；(メタ)ア  
 クリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸2-  
 カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボ  
 キシプロピル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシブチ  
 ル、(メタ)アクリル酸4-カルボキシシクロヘキシ  
 ル、(メタ)アクリル酸カルボキシトリシクロデカニ  
 ル、(メタ)アクリル酸カルボキシテトラシクロデカニ  
 ル等の不飽和カルボン酸のカルボキシル基含有エステル  
 類；前記不飽和カルボン酸や不飽和カルボン酸のカルボ  
 キシル基含有エステル類のカルボキシル基を、前記酸解  
 離性基(i)に変換した化合物等の単官能性単量体や、  
 【0098】メチレングリコールジ(メタ)アクリレ  
 ート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロ  
 ピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘ  
 キサンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 5-ジメ  
 チル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレ  
 ート、1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレ  
 ート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、  
 1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ  
 (メタ)アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシ  
 プロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1, 2-  
 アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-  
 アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-  
 アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリ  
 シクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート  
 等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0099】樹脂(A1)において、繰返し単位(I)  
 の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~100  
 モル%、好ましくは1~90モル%、さらに好ましくは  
 5~80モル%である。この場合、繰返し単位(I)の  
 含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組  
 成物の現像性が低下する傾向がある。

【0100】樹脂(A1-1)において、繰返し単位  
 (I)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~  
 50モル%、好ましくは1~40モル%、さらに好まし  
 くは5~40モル%である。この場合、繰返し単位  
 (I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線  
 性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50

モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(II)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~50モル%、好ましくは5~50モル%、さらに好ましくは10~50モル%である。この場合、繰返し単位(II)の含有率が1モル%未満では、共重合性が低下し、また得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、樹脂(A1-1)を製造する重合時に、繰返し単位(II)を与える単量体である無水マレイン酸が未反応のまま残留するおそれがあり、好ましくない。また、他の繰返し単位(a)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0101】樹脂(A1-2)において、繰返し単位(I)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~50モル%、好ましくは5~50モル%、さらに好ましくは5~45モル%である。この場合、繰返し単位(I)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(II)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~50モル%、好ましくは5~50モル%、さらに好ましくは5~45モル%である。この場合、繰返し単位(II)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(III)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、1~60モル%、好ましくは5~60モル%、さらに好ましくは10~60モル%である。この場合、繰返し単位(III)の含有率が1モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方60モル%を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下し、スカム等の現象残りが発生しやすくなる傾向がある。また、他の繰返し単位(a)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、40モル%以下、好ましくは30モル%以下である。

【0102】樹脂(A1)は、例えば、ノルボルネン誘導体( $\alpha 1$ )を、好ましくは、無水マレイン酸、あるいは無水マレイン酸および繰返し単位(III)を与える単量体と共に、場合によりさらに他の繰返し単位(a)を与える単量体の存在下で、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40~120℃、好ましくは50~90℃であり、反応時間は、通常、1~48時間、好ましくは1~24時間である。

【0103】本発明における樹脂(A1)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないほど好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができる。樹脂(A1)の精製法としては、例えば、水洗、液々抽出等の化学的精製法や、これらの化学的精製法と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせ等を挙げることができる。

【0104】次に、樹脂(A2)について説明する。一般式(5)において、R<sup>\*</sup>、R<sup>o</sup>およびR<sup>1o</sup>の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。また、R<sup>\*</sup>、R<sup>o</sup>およびR<sup>1o</sup>の1価の酸素原子含有極性基としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシ-n-プロピル基、2-ヒドロキシ-n-プロピル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、1-ヒドロキシ-n-ブチル基、2-ヒドロキシ-n-ブチル基、3-ヒドロキシ-n-ブチル基、4-ヒドロキシ-n-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基等を挙げることができる。これらの酸素原子含有極性基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0105】また、R<sup>\*</sup>、R<sup>o</sup>およびR<sup>1o</sup>の1価の窒素原子含有極性基としては、例えば、シアノ基；シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、1-シアノ-n-プロピル基、2-シアノ-n-プロピル基、3-シアノ-n-プロピル基、1-シアノ-n-ブチル基、2-シアノ-n-ブチル基、3-シアノ-n-ブチル基、4-シアノ-n-ブチル基等の炭素数2~5の直鎖状もしくは分岐状のシアノアルキル基；等を挙げ



ることができる。これらの窒素原子含有極性基のうち、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。

【0106】一般式(5)における $R^*$ 、 $R^*$ および $R^{10}$ としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、シアノメチル基、1-シアノエチル基等が好ましい。また、一般式(5)における $n$ および $m$ としてはそれぞれ、0または1が好ましい。樹脂(A2)において、構造単位(IV)は、単独でまたは2種以上が存在することができる。

【0107】樹脂(A2)において、構造単位(IV)は、例えば、ノルボルネン誘導体( $\alpha 1$ )を表す一般式(6)における $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ をそれぞれ $R^*$ 、 $R^*$ および $R^{10}$ に置き換えた化合物(以下、「ノルボルネン誘導体( $\alpha 2$ )」という。)を、後述するメタセシス触媒による開環重合することにより形成することができる。また、樹脂(A2)は、メタセシス触媒による開環重合することにより形成される他の構造単位(以下、「他の構造単位(b)」という。)を1種以上有することができる。他の構造単位(b)を与える単量体としては、例えば、樹脂(A1)について挙げたノルボルネン誘導体( $\beta -1$ )、ノルボルネン系化合物( $\beta -2$ )や他の脂環式不飽和化合物と同様の化合物等を挙げることができる。

【0108】樹脂(A2)において、構造単位(IV)の含有率は、全構造単位に対して、通常、1~100モル%、好ましくは5~90モル%、さらに好ましくは10~80モル%である。この場合、構造単位(IV)の含有率が1モル%未満では、得られる感放射線性樹脂組成物の現像性が低下する傾向がある。

【0109】樹脂(A2)は、例えば、ノルボルネン誘導体( $\alpha 2$ )を、場合により、ノルボルネン誘導体( $\beta -1$ )、ノルボルネン系化合物( $\beta -2$ )、他の脂環式不飽和化合物等の開環共重合可能な化合物と共に、メタセシス触媒を使用し、適当な溶媒中で、開環(共)重合させることにより製造することができる。

【0110】前記メタセシス触媒は、通常、W、MoまたはReの化合物の群から選ばれる少なくとも1種(以下、「特定遷移金属化合物」という。)と、デミングの周期律表IA、IIA、IIIA、IVAあるいはIVB族金属の化合物からなり、金属-炭素結合または金属-水素結合を有する化合物の群から選ばれる少なくとも1種(以下、「特定有機金属化合物等」という。)との組み合わせからなる。特定遷移金属化合物としては、例えば、W、MoまたはReのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、カルボン酸塩、(オキシ)アセチルアセトネート、カルボニル錯体、アセトニトリル錯体、ヒドリド錯体や、これらの化合物の誘導体等を挙げることができる。これらの化合物

のうち、WまたはMoの化合物、より具体的にはWまたはMoのハロゲン化物、オキシハロゲン化物またはアルコキシハロゲン化物が、重合活性、実用性等の観点から好ましい。また、特定遷移金属化合物は、適当な錯化剤、例えば、トリフェニルホスフィン( $P(C_6H_5)_3$ )、ピリジン( $NC_5H_5$ )等により配位された化合物であることもできる。

【0111】特定遷移金属化合物の具体例としては、 $WCl_6$ 、 $WCl_5$ 、 $WCl_4$ 、 $WBr_6$ 、 $WBr_5$ 、 $WBr_4$ 、 $MoCl_5$ 、 $MoCl_4$ 、 $MoCl_3$ 、 $ReCl_3$ 、 $WOCl_4$ 、 $WOCl_3$ 、 $WOBr_3$ 、 $MoOCl_3$ 、 $MoOBr_3$ 、 $ReOCl_3$ 、 $ReOBr_3$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $MoCl_2(OC_2H_5)_2$ 、 $Mo(OC_2H_5)_3$ 、 $WO_2(acac)_2$ (但し、acacはアセチルアセトネート残基を示す。)、 $MoO_2(acac)_2$ 、 $W(OCOR)_3$ (但し、OCORはカルボン酸残基を示す。)、 $Mo(OCOR)_3$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $WCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $MoCl_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $ReOBr_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $WCl_6 \cdot NC_5H_5$ 、 $W(CO)_3 \cdot P(C_6H_5)_3$ 、 $W(CO)_3 \cdot (CH_3CN)_3$ 等を挙げることができる。これらの化合物のうち、特に $WCl_6$ 、 $MoCl_3$ 、 $WCl_2(OC_2H_5)_4$ 、 $MoCl_3(OC_2H_5)_2$ 等が好ましい。前記特定遷移金属化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、メタセシス触媒を構成する特定遷移金属化合物成分は、重合系内で反応して特定遷移金属化合物を生成する2種以上の化合物の混合物として使用することもできる。

【0112】次に、特定有機金属化合物等の具体例としては、 $n-C_4H_9Li$ 、 $n-C_3H_7Na$ 、 $C_6H_5Na$ 、 $CH_3MgI$ 、 $C_2H_5MgBr$ 、 $CH_3MgBr$ 、 $n-C_3H_7MgCl$ 、 $t-C_4H_9MgCl$ 、 $CH_2=CHCH_2MgCl$ 、 $(C_2H_5)_2Zn$ 、 $(C_2H_5)_2Cd$ 、 $CaZn(C_2H_5)_4$ 、 $(CH_3)_3B$ 、 $(C_2H_5)_3B$ 、 $(n-C_4H_9)_3B$ 、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $CH_3AlCl_2$ 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2Al \cdot O(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $LiAl(C_2H_5)_2$ 、 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_6H_{13})_2Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$ 、 $(CH_3)_4Ga$ 、 $(CH_3)_4Sn$ 、 $(n-C_4H_9)_4Sn$ 、 $(C_2H_5)_3SnH$ 、 $LiH$ 、 $NaH$ 、 $B_2H_6$ 、 $NabH_4$ 、 $AlH_3$ 、 $LiAlH_4$ 、 $TiH_4$ 等を挙げることができる。これらの化合物のうち、 $(CH_3)_3Al$ 、 $(CH_3)_2AlCl$ 、 $CH_3AlCl_2$ 、 $(CH_3)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_3Al$ 、 $(C_2H_5)_2AlCl$ 、 $C_2H_5AlCl_2$ 、 $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ 、 $(C_2H_5)_2AlH$ 、 $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$ 、 $(C_2H_5)_2AlCN$ 、 $(n-C_3H_7)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_3Al$ 、 $(i-C_4H_9)_2AlH$ 、 $(n-C_6H_{13})_3Al$ 、 $(n-C_6H_{13})_2Al$ 、 $(C_6H_5)_3Al$ 等が好ましい。前記特定有機金属化合物等は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との量的関係は、金属原子比として、通常、特定遷移金属化合物：特定有機金属化合物等が、通常、1：1~1：100、好ましくは1：2~1：50の範囲である。

【0113】前記特定遷移金属化合物と特定有機金属化合物等との組み合わせからなる触媒には、触媒活性を高めるため、下記活性化剤①~⑨の1種以上をさらに添加す

ることもできる。

活性化剤①：B、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、B(O-n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>・O(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub>・O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub>・O(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub>・2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH、BF<sub>3</sub>・2CH<sub>3</sub>COOH、BF<sub>3</sub>・CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub>・N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>・ピペリジン、BF<sub>3</sub>・NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>等のほう素化合物；Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、Si(Cl)<sub>4</sub>等のけい素化合物、

活性化剤②：アルコール類、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、

活性化剤③：水、

活性化剤④：酸素、

活性化剤⑤：アルデヒド類、ケトン類等のカルボニル化合物や、それらのオリゴマーまたはポリマー、

活性化剤⑥：エチレンオキシド、エピクロロヒドリン、オキセタン等の環状エーテル類、

活性化剤⑦：N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；アニリン、モルホリン、ピペリジン等のアミン類；アゾベンゼン等のアゾ化合物、

活性化剤⑧：N-ニトロソジメチルアミン、N-ニトロソジフェニルアミン等のN-ニトロソ化合物、

活性化剤⑨：トリクロロメラミン、N-クロロスクシンイミド、フェニルスルフェニルクロリド等の窒素-塩素結合または硫黄-塩素結合を有する化合物。

これらの活性化剤と特定遷移金属化合物との量的関係は、使用される活性化剤の種類によって極めて多様に変化するため、一概には規定できないが、多くの場合、モル比として、活性化剤：特定遷移金属化合物が、通常、0.005：1～10：1、好ましくは0.05：1～3.0：1の範囲である。

【0114】前記開環（共）重合によって得られる樹脂（A2）の分子量は、メタセシス触媒の種類や濃度、重合温度、溶媒の種類や量、モノマー濃度等の反応条件を変えることにより調節することができるが、適当な分子量調節剤を反応系に適量添加して調節することが好ましい。前記分子量調節剤としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類；1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン等のα,ω-ジオレフィン類；スチレン、α-メチルスチレン等のビニル芳香族化合物；アセチレン類；塩化アリル、酢酸アリル、トリメチルアリロキシシラン等の極性アリル化合物等を挙げることができる。これらの分子量調節剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。分子量調節剤の使用量は、全モノマー1モルに対して、通常、0.005～2モル、好ましくは0.02～1.0モル、さらに好ましくは0.03～0.7モルである。また、開環（共）重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シク

ロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン、ブromoヘキサン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10 【0115】本発明における樹脂（A2）としては、放射線に対する透明性の観点から、炭素・炭素不飽和結合の少ないものが好ましい。このような樹脂（A2）は、例えば、前記開環（共）重合における適宜の段階で、あるいは該開環（共）重合に続いて、水素付加、水付加、ハロゲン付加、ハロゲン化水素付加等の付加反応を行うことによって得ることができ、特に水素付加反応させることにより得られる前記樹脂（A2）が好ましい。前記水素付加させた樹脂（A2）における水素付加率は、好ましくは70%以上、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。前記水素付加反応に使用される触媒としては、例えば、通常のオレフィン性化合物の水素付加反応に用いられているものを使用することができる。このような水素付加触媒のうち、不均一系触媒としては、例えば、Pd、Pt、Ni、Rh、Ru等の貴金属を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニア等の担体に担持させた固体触媒等を挙げることができる。これらの不均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、均一系触媒としては、例えば、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム系、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム系、オクテン酸コバルト／n-ブチルリチウム系、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド系や、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等のロジウム系等を挙げることができる。これらの均一系触媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記水素付加触媒のうち、不均一系触媒が、反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる樹脂（A2）の色調が優れる点で好ましい。水素付加反応は、通常、常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガス雰囲気下において、通常、0～200℃、好ましくは20～180℃で実施することができる。

40 【0116】さらに、本発明における樹脂（A2）は、不純物が少ないほど好ましい。この不純物は、主に開環（共）重合に使用される触媒に由来するものであり、レジストとしての観点から特に考慮すべき不純物の例としては、ふっ素、塩素、臭素等のハロゲンや、デミングの周期律表IV族、V族、VI族、VII族およびVIII族の金属等を挙げることができる。この場合、樹脂（A2）中の残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以

下とし、また残留金属の含有量を300ppb以下、特に100ppb以下とすることが好ましく、さらに残留ハロゲンの含有量を3ppm以下、特に2ppm以下とし、かつ残留金属の含有量を300ppb以下、特に100ppb以下とすることが好ましい。これらの不純物の含有量を前記値以下とすることにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性等に加え、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて半導体を製造する際の歩留り等がさらに改善される。樹脂(A2)中の不純物を低減する方法としては、残留ハロゲンの場合、①樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出、②樹脂溶液の純水による洗浄あるいは液々抽出と限外ろ過、遠心分離等の物理的精製法との組み合わせや、③これらの方法で純水の代わりにアルカリ性水溶液あるいは酸性水溶液を使用する方法等を挙げることができる。また、残留金属の場合は、前記①～③の方法と同様の方法に加えて、④樹脂を、酸化、還元、配位子交換、対イオン交換等により処理して、樹脂中の残留金属の溶剤あるいは水への溶解性を著しく高めてから、前記①～③の方法で処理する方法等を挙げることができる。これらの不純物を低減する処理は、樹脂(A2)を製造する開環(共)重合後の適宜の段階で実施することができる。

【0117】本発明における樹脂(A)は酸解離性基を有する。したがって、樹脂(A)中の構造(1)のR<sup>1</sup>が酸解離性基(i)以外の基であるときは、例えば、ノルボルネン誘導体( $\alpha$ 1)あるいはノルボルネン誘導体( $\alpha$ 2)と共重合させる単量体として、酸解離性基を有する他の単量体を使用することが必要である。なお、R<sup>1</sup>が酸解離性基(i)であるときも、酸解離性基を有する他の単量体を共重合させてもよい。

【0118】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、3,000~300,000、好ましくは4,000~200,000、さらに好ましくは5,000~100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが3,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1~5、好ましくは1~3である。本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0119】(B)成分

本発明における(B)成分は、露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性

基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。このような酸発生剤(B)としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物等を挙げることができる。これらの酸発生剤(B)の例としては、下記のものを挙げることができる。

【0120】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩(テトラヒドロチオフェニウム塩を含む。)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩化合物の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0121】4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフ

40

メタンスルホネート、４－エトキシカルボニルオキシ  
１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ  
－*n*－ブタンスルホネート、４－エトキシカルボニルオ  
キシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフ  
ルオロ－*n*－オクタンスルホネート、４－*n*－プロポキ  
シカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフ  
ェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－*n*－プ  
ロポキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロ  
チオフェニウムノナフルオロ－*n*－ブタンスルホネー  
ト、４－*n*－プロポキシカルボニルオキシ－１－ナフチ  
ルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－*n*－オク  
タンスルホネート、４－*i*－プロポキシカルボニルオキ  
シ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフル  
オロメタンスルホネート、４－*i*－プロポキシカルボニ  
ルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノ  
ナフルオロ－*n*－ブタンスルホネート、４－*i*－プロポ  
キシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオ  
フェニウムパーフルオロ－*n*－オクタンスルホネート、  
【０１２３】４－*n*－プトキシカルボニルオキシ－１－  
ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメ  
タンスルホネート、４－*n*－プトキシカルボニルオキシ  
－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオ  
ロ－*n*－ブタンスルホネート、４－*n*－プトキシカルボ  
ニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウム  
パーフルオロ－*n*－オクタンスルホネート、４－*t*－プ  
トキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチ  
オフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、４－*t*  
－プトキシカルボニルオキシ－１－ナフチルテトラヒド  
ロチオフェニウムノナフルオロ－*n*－ブタンスルホネー  
ト、４－*t*－プトキシカルボニルオキシ－１－ナフチル  
テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－*n*－オク  
タンスルホネート、４－（２′－テトラヒドロフラニルオ  
キシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリ  
フルオロメタンスルホネート、４－（２′－テトラヒド  
ロフラニルオキシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフ  
ェニウムノナフルオロ－*n*－ブタンスルホネート、４－  
（２′－テトラヒドロフラニルオキシ）－１－ナフチル  
テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－*n*－オク  
タンスルホネート、４－（２′－テトラヒドロピラニルオ  
キシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリ  
フルオロメタンスルホネート、４－（２′－テトラヒド  
ロピラニルオキシ）－１－ナフチルテトラヒドロチオフ  
ェニウムノナフルオロ－*n*－ブタンスルホネート、４－  
（２′－テトラヒドロピラニルオキシ）－１－ナフチル  
テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ－*n*－オク  
タンスルホネート、４－ベンジルオキシ－１－ナフチル  
テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホ  
ネート、４－ベンジルオキシ－１－ナフチルテトラヒド  
ロチオフェニウムノナフルオロ－*n*－ブタンスルホネー  
ト、４－ベンジルオキシ－１－ナフチルテトラヒドロチ

オフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート等を挙げることができる。

【0124】ハロゲン含有化合物：ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等を挙げることができる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、1-ナフチルビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等の(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン誘導体や、1,1-ビス(4'-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン等を挙げることができる。

ジアゾケトン化合物：ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができる。好ましいジアゾケトンの具体例としては、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等を挙げることができる。

【0125】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンや、これらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物等を挙げることができる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等を挙げることができる。

スルホン酸化合物：スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、アルキルスルホン酸イミド、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールス

ルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、*N*-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、*N*-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、*N*-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0126】これらの酸発生剤(B)のうち、特に、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

【0127】4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、1-(1'-ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムト

リフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、

【0128】トリフルオロメタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、パーフルオロ-n-オクタンスルホニルピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド、N-ヒドロキシスクシイミドトリフルオロメタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、N-ヒドロキシスクシイミドパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1,8-ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等が好ましい。

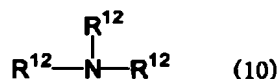
【0129】本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~7重量部である。この場合、酸発生剤(B)の使用量が0.1重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

#### 【0130】各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(10)

【0131】

【化38】



〔一般式(10)において、各 $R^{12}$ は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換の直鎖状、分岐状もしくは環

状のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕

【0132】で表される化合物(以下、「含窒素化合物(イ)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物(以下、「含窒素化合物(ロ)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体(以下、これらをまとめて「含窒素化合物(ハ)」という。)、4級アンモニウムヒドロキッド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0133】含窒素化合物(イ)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0134】含窒素化合物(ロ)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4''-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(ハ)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体

等を挙げることができる。前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0135】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N,N-ジ-tert-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラ-tert-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,7-ジアミノヘプタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,8-ジアミノオクタン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,9-ジアミノノナン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,10-ジアミノデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-1,12-ジアミノドデカン、N,N'-ジ-tert-ブトキシカルボニル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、N-tert-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-tert-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0136】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、ア

クリジン等のピリジン類；ビペラジン、1-(2'-ヒドロキシエチル)ビペラジン等のビペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ビペリジン、3-ビペリジノ-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1,4-ジメチルビペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

【0137】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(イ)、含窒素化合物(ロ)、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、含窒素複素環化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0138】また、本発明の感光性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を有する脂環族添加剤を配合することができる。このような脂環族添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸tert-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸tert-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-tert-ブチル、1-アダマンタン酢酸tert-ブチル、1-アダマンタン酢酸tert-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-tert-ブチル等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸tert-ブチル、デオキシコール酸tert-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸tert-ブチル、リトコール酸tert-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エトキシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類や、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等を挙げることができる。これらの脂環族添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。脂環族添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0139】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロ-No. 75、同No. 95

（共栄社化学（株）製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスF171、同F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂（A）と酸発生剤（B）との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

#### 【0140】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノi-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノi-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノsec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモ

ノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸tert-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、【0141】n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノn-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しょう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0142】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、就中、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類等が好ましい。

#### 【0143】レジストパターン形成方法



本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、酸性官能基、好ましくはカルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウム被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、使用される酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線等を適宜選定して使用されるが、ArFエキシマレーザー(波長193nm)あるいはKrFエキシマレーザー(波長248nm)が好ましい。本発明においては、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0144】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解

するおそれがあり好ましくない。

【0145】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1,4-ヘキサジオール、1,4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0146】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー(株)製GPCカラム(G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本)を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、90℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚1μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0147】感度(実施例1~18および比較例1)：基板として、表面に膜厚520ÅのDeepUV30(ブルワー・サイエンス(BrewerScience)社製)膜を形成したシリコンウエハー(ARC)を用い、表1に示す各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布したのち、ホ

ットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って、膜厚0.4 μmのレジスト被膜を形成した。次いで、(株)ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.55、露光波長193 nm)を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(実施例1~18)または2.38×1/50重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(比較例1)により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.18 μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

感度(実施例19):基板として、シブレー社製シリコンウェハー基板(AR-19)を用い、表1に示す組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布したのち、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って、膜厚0.4 μmのレジスト被膜を形成した。次いで、露光装置としてISIミニステッパー(レンズ開口率0.60、露光波長193 nm)を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で1分間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.15 μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【0148】解像度:最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

現像欠陥:光学顕微鏡により現像欠陥の有無および程度を観察し、さらにケー・エル・エー・テンコール(株)製のKLA欠陥検査装置を用いて、下記手順により評価した。

KLA欠陥検査装置を用いる評価手順:寸法0.15 μm以上の欠陥を検出できるように感度を設定したKLA欠陥検査装置を用い、アレイモードにて観察して、比較用イメージとピクセル単位の重ね合わせにより生じる差異から抽出されるクラスターおよびアンクラスターのウェハー1枚当たりの欠陥総数を測定した。

パターン形状:線幅0.20 μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形断面の下辺寸法L<sub>1</sub>と上下辺寸法L<sub>2</sub>とを走査型電子顕微鏡により測定し、0.85 ≤ L<sub>2</sub>/L<sub>1</sub> ≤ 1を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”であるとした。

【0149】〈単体の合成〉

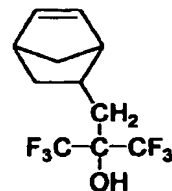
合成例1

内容積500ミリリットルのオートクレーブに、アルゴ

ン雰囲気下で、シクロペンタジエン22 g、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ブテノール109 gおよびハイドロキノン450 mgを仕込み、170℃で17時間加熱した。その後、反応溶液を蒸留して、下記式(11)で表される5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン70 gを得た。

【0150】

【化39】



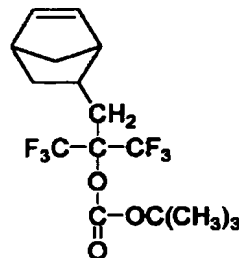
(11)

【0151】合成例2

内容積500ミリリットルの反応容器に、合成例1で得た5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン10 g、炭酸カリウム10 g、テトラヒドロフラン40 gおよび水20 gを仕込んだのち、プロモ酢酸ト-ブチル8 gを加え、70℃で6時間反応させた。その後、反応溶液を酢酸エチル200ミリリットルと混合して、水で洗浄したのち、溶媒を減圧留去して、粗生成物を得た。その後、粗生成物を減圧蒸留して、下記式(12)で表される5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ト-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン7 gを得た。

【0152】

【化40】



(12)

【0153】合成例3

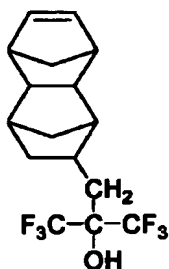
内容積500ミリリットルのオートクレーブに、1,1-ビス(トリフルオロメチル)-3-ブテノール230 g、ジシクロペンタジエン73 gおよび2,6-ジ-ト-ブチルパラクレゾール0.15 gを仕込み、190℃で12時間加熱した。その後、反応溶液を室温まで冷却したのち、蒸留精製して、下記式(13)で表される8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン40 gを得た。

【0154】

【化41】

63

(13)

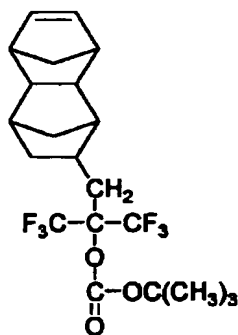


【0155】合成例4

5-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに代えて、合成例3で得た8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン10gを用いた以外は、合成例2と同様にして、下記式(14)で表される8-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル〕テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン6gを得た。

【0156】

【化42】



(14)

【0157】合成例5

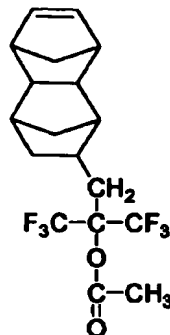
合成例3で得た8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン10gを、無水酢酸中で24時間還流したのち、蒸留精製して、下記式(15)で表される8-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル〕テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン6gを得た。

64

【0158】

【化43】

(15)



【0159】〈樹脂(A)の合成〉

合成例6

内容積100ミリリットルの耐圧重合びんに、窒素雰囲気下で、1,2-ジクロロエタン15ミリリットル、5-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン4.5gおよび5-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル〕ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン2.4gを仕込んだのち、下記する方法により調製したパラジウム錯体触媒の溶液2ミリを加えて、30℃で6時間重合した。その後、反応溶液を多量のメタノール中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過して、樹脂4.7gを得た。この樹脂は、下記式(16)に示す繰返し単位(1-1)と繰返し単位(1-2)との共重合モル比が65:35、Mwが6,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-1)とする。

-触媒の調製-

π-アリルパラジウムクロライドダイマー27mgを1,2-ジクロロエタン1ミリリットルに溶かした溶液に、ヘキサフルオロアンチモン酸銀40mgを1,2-ジクロロエタン1ミリリットルに溶かした溶液を加え、室温で1時間攪拌したのち、生成した塩化銀をろ別して、パラジウム錯体触媒の1,2-ジクロロエタン溶液を得た。

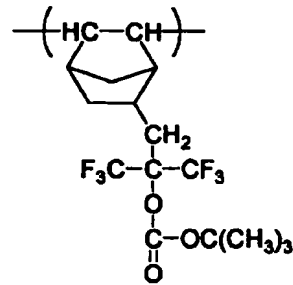
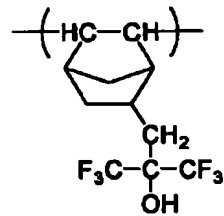
【0160】

【化44】

65

(34)

66



(16)

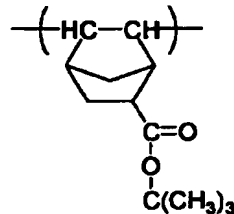
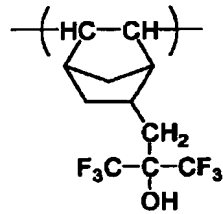
## 【0161】合成例7

単量体として、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン5. 4 gおよび5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン2. 1 gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂5. 1 g

\* gを得た。この樹脂は、下記式(17)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が65:35、Mwが6, 200の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-2)とする。

【0162】

【化45】



(17)

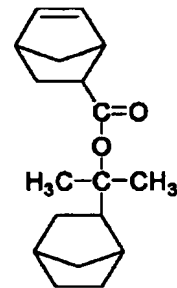
## 【0163】合成例8

単量体として、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン4. 9 gおよび下記式(18)で表される化合物2. 6 gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂4. 9 gを得た。この樹脂は、下記式(19)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-2)との共重合モル比が65:35、Mwが5, 800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-3)とする。

【0164】

【化46】

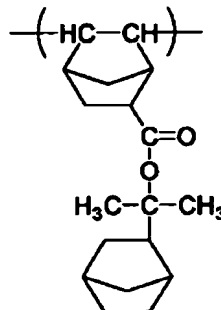
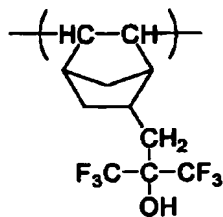
※



30

【0165】

【化47】



(19)

## 【0166】合成例9

内容積100ミリリットルのナスフラスコに、窒素雰囲気

50

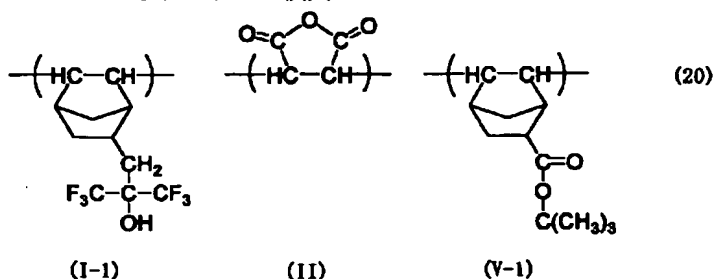
気下で、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト

-2-エン12.1g、5-*t*-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン5.7g、無水マレイン酸7.2g、アゾビスイソブチロニトリル1.5gおよびテトラヒドロフラン25gを仕込み、60℃で8時間重合した。重合終了後、反応溶液を室温まで冷却して、多量の*n*-ヘキサン/*i*-イソプロパノール混合溶液中に投入して、樹脂を凝固させたのち、凝固した樹脂をろ過し、少量の*n*-ヘキサンで洗浄し、その後真\*

\* 空乾燥して、樹脂20gを得た。この樹脂は、下記式(20)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(V-1)との共重合モル比が30:20:50、Mwが7,000の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-4)とする。

【0167】

【化48】



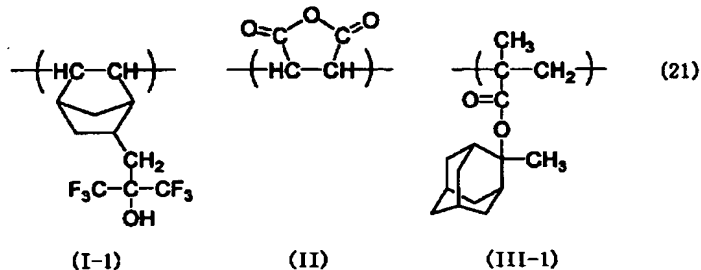
## 【0168】合成例10

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン12g、無水マレイン酸4.3gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル8.7gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂19g※

※を得た。この樹脂は、下記式(21)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が35:35:30、Mwが6,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-5)とする。

【0169】

【化49】



## 【0170】合成例11

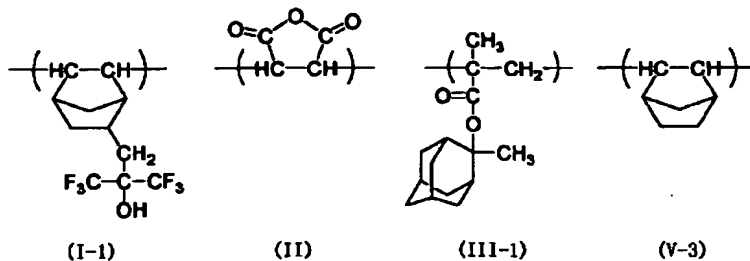
単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン11.5g、ノルボルネン1.3g、無水マレイン酸5.5gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル6.6gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂21gを得た。この樹脂は、下記★

★式(22)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(III-1)と繰返し単位(V-3)との共重合モル比が30:10:40:20、Mwが7,300の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-6)とする。

【0171】

【化50】

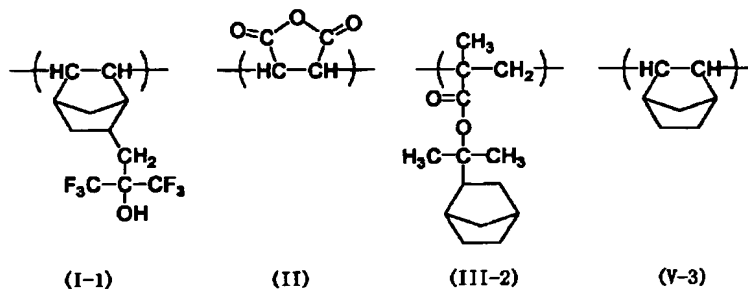
(22)



## 【0172】合成例12

50 単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン12g、ノルボルネン1.3g、無水マレイン酸5.5gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル6.6gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂21gを得た。この樹脂は、下記★

ル) - 2 - ヒドロキシエチル] ビシクロ[ 2. 2. 1 ]  
ヘプト-2-エン 11. 8 g、ノルボルネン 1. 4 g、  
無水マレイン酸 5. 6 g および 2 - ( 2' - メタクリロ  
イルオキシ-2' - ブロピル) ノルボルナン 6. 4 g を  
用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 20 g を得  
た。この樹脂は、下記式 ( 23 ) に示す繰返し単位 ( I \*



(23)

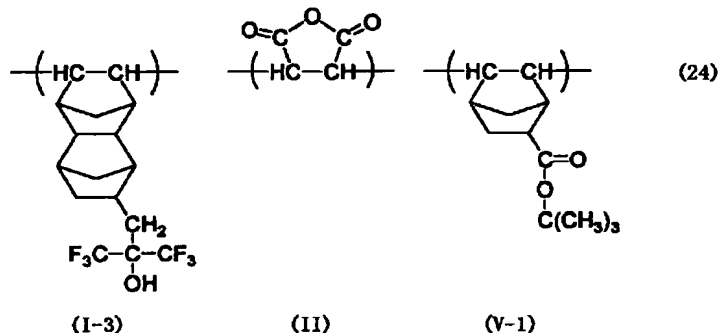
## 【0174】合成例 13

単量体として、8 - ( 2, 2, 2 - トリフルオロ-1 -  
トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) テトラシ  
クロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン 20  
9. 7 g、5 - t - ブトキシカルボニルビシクロ[ 2.  
2. 1 ] ヘプト-2-エン 8. 3 g および無水マレイン  
酸 7 g を用いた以外は、合成例 9 と同様にして、樹脂 2 ※

※ 1 g を得た。この樹脂は、下記式 ( 24 ) に示す繰返し  
単位 ( I - 3 ) と繰返し単位 ( II ) と繰返し単位 ( V - 1 )  
との共重合モル比が 30 : 20 : 50、Mw が 7, 10  
0 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 ( A - 8 ) とす  
る。

【0175】

【化52】



(24)

## 【0176】合成例 14

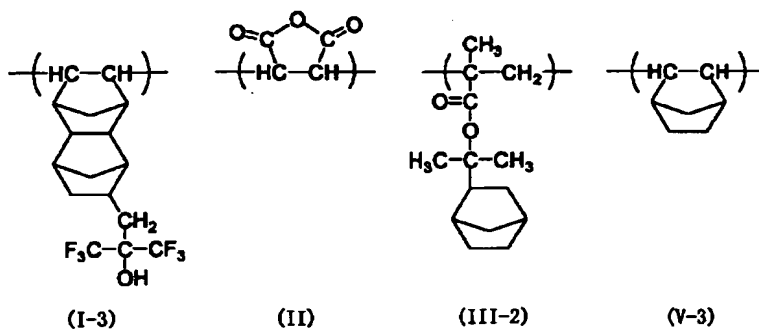
単量体として、8 - ( 2, 2, 2 - トリフルオロ-1 -  
トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル) テトラシ  
クロ[ 4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup> ]ドデカ-3-エン 40  
12. 3 g、ノルボルネン 0. 6 g、無水マレイン酸  
4. 2 g および 2 - ( 2' - メタクリロイルオキシ-  
2' - ブロピル) ノルボルナン 8 g を用いた以外は、合  
成例 9 と同様にして、樹脂 22 g を得た。この樹脂は、

下記式 ( 25 ) に示す繰返し単位 ( I - 3 ) と繰返し単位  
( II ) と繰返し単位 ( III - 2 ) と繰返し単位 ( V - 3 ) と  
の共重合モル比が 30 : 10 : 40 : 20、Mw が 6,  
500 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 ( A - 9 )  
とする。

【0177】

【化53】

71

72  
(25)

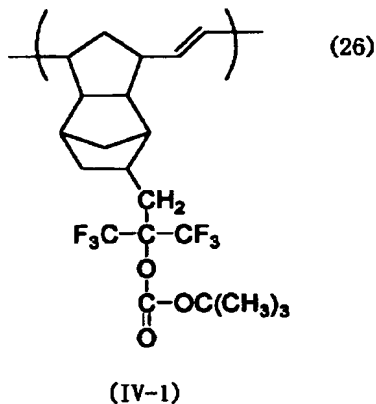
## 【0178】合成例15

## ①重合

攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセバラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、8-〔2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-トキシカルボニルオキシエチル〕テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン100重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)33重量部およびトルエン200重量部を仕込み、80℃に加熱した。次いで、メタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのトルエン溶液(濃度1.5モル/リットル)0.17重量部と六塩化タングステンのトルエン溶液(濃度0.05モル/リットル)1.0重量部を加えて、攪拌下80℃で3時間開環重合して、樹脂溶液を得た。この樹脂は、下記式(26)に示す繰返し単位(IV-1)からなり、Mwが12,000の重合体(収率67重量%)であった。この樹脂を、樹脂(A-10)とする。

【0179】

【化54】



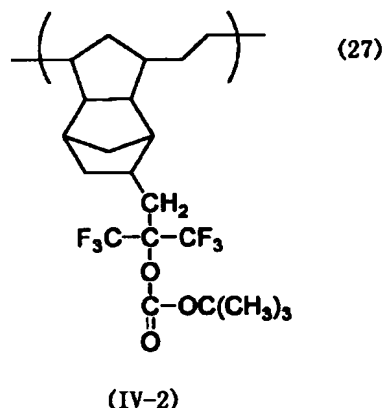
## 【0180】②水素付加

オートクレープに、樹脂(A-10)400重量部、および水素付加触媒としてクロロヒドロカルボニルトリフェニルホスフィンテニウム0.075重量部を仕込み、水素ガス圧力100kg/cm<sup>2</sup>・G、温度165℃の条件で、4時間処理して、水素付加反応を行った。次いで、別の反応容器に、得られた反応溶液400重量部とトルエン100重量部を仕込み、さらに乳酸0.71重

量部と水1.15重量部を加えて、60℃で30分間攪拌したのち、メタノール260重量部を添加し、60℃でさらに1時間攪拌した。その後、反応溶液を室温まで冷却し、貧溶媒相(メタノール相)と良溶媒相(樹脂溶液相)とに分離させたのち、貧溶媒相のみを抜き出した。その後、抜き出したメタノールの4.5重量%に相当するメタノールと5.5重量%に相当するトルエンとを、反応容器に添加して、60℃で1時間攪拌した。その後、反応溶液を再び室温まで冷却して、貧溶媒相と良溶媒相とに分離させ、貧溶媒相のみを抜き出した。このメタノールによる抽出操作を数回繰返したのち、良溶媒相を分離し、良溶媒相から溶媒を留去して、樹脂を回収した。その後、この樹脂をテトラヒドロフランに再溶解したのち、多量のメタノールにより再凝固させ、凝固した樹脂を減圧下で乾燥して、樹脂を得た。この樹脂は、NMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(27)に示す繰返し単位(IV-2)からなる重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-11)とする。

【0181】

【化55】



## 【0182】③加水分解

フラスコに、樹脂(A-11)100重量部、プロピレングリコールモノエチルエーテル200重量部、蒸留水100重量部およびp-トルエンスルホン酸1重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、8時間加水分解を行った。その後、反応溶液を室温まで冷却し、多量の水とトリエ

74

\* (IV-2) と繰返し単位 (IV-3) との共重合モル比が 4  
0 : 6 0 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-1  
2) とする。  
【0 1 8 3】  
【化 5 6】



※ンゼン溶液（濃度1.5モル／リットル）0.6重量部  
と六塩化タングステンのクロロベンゼン溶液（濃度1  
0.025モル／リットル）4重量部を仕込み、80℃  
で3時間開環重合した。重合終了後、反応溶液に多量の  
メタノールを加えて樹脂を凝固させ、凝固した樹脂をろ  
過し、真空乾燥して、樹脂（収率92重量%）を得た。  
この樹脂は、下記式（29）に示す繰返し単位（IV-1）  
と繰返し単位（IV-4）との共重合モル比が50：50、  
Mwが13,000の共重合体であった。この樹脂を、  
樹脂（A-13）とする。

【0185】  
【化57】

## 20

攪拌機、還流冷却器および三方コックを備えたセバラブルフラスコに、窒素雰囲気下で、8-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルトキシルボニルオキシエチル〕テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン60重量部、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルトキシルボニルオキシエチル〕ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン40重量部、1-ヘキセン(分子量調節剤)25重量部、1, 2-ジクロロエタン400重量部、およびメタセシス触媒としてトリエチルアルミニウムのクロロベ



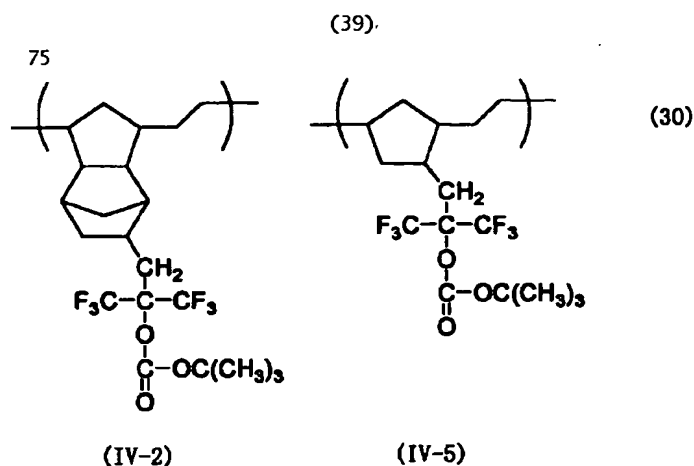
-2) と繰返し単位 (IV-5) とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-14) とする。

【0187】

【化58】

樹脂 (A-13) を使い、合成例 15 と同様にして、水素付加反応を行なった。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルおよび NMR スペクトルにより測定した水素付加率が 100% であり、下記式 (30) に示す繰返し単位 (IV)





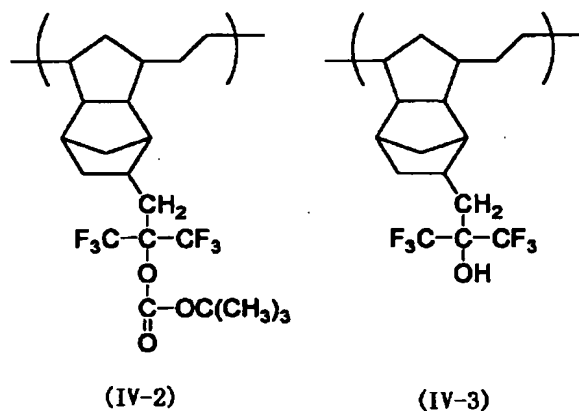
## 【0188】③加水分解

樹脂 (A-14) を用い、合成例 15 と同様にして、加水分解反応を行った。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定した加水分解率が 70% であり、下記式 (31) に示す繰返し単位 (IV-2) と繰返し単位 (IV-3) と繰返し単位 (IV-5) と繰返し単位 (IV-6) との共重合モル比が 13 : 37 : 17 : 33 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-15) とする。

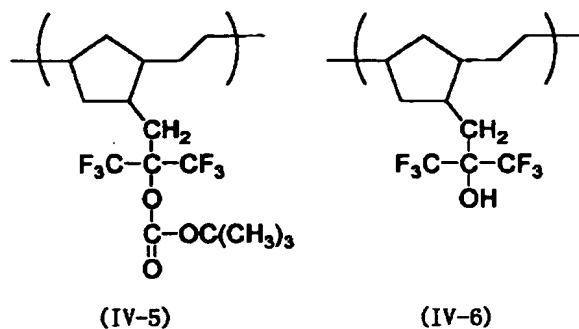
【0189】

【化59】

(31)



30



40

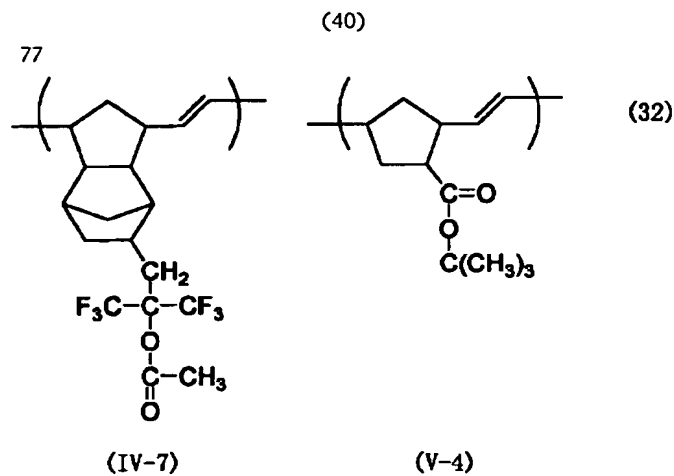
## 【0190】合成例 17

## ①重合

単量体として、8-[2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-メチルカルボニルオキシエチル]テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]デカ-3-エン50重量部および5-tert-ブトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン50重量部を用いた以外は、合成例 16 と同様にして、開環重合を行なって、樹脂を得た。この樹脂は、下記式 (32) に示す繰返し単位 (IV-7) と繰返し単位 (V-4) との共重合モル比が 40 : 60、Mw が 13,000 の共重合体であった。この樹脂を、樹脂 (A-16) とする。

【0191】

【化60】



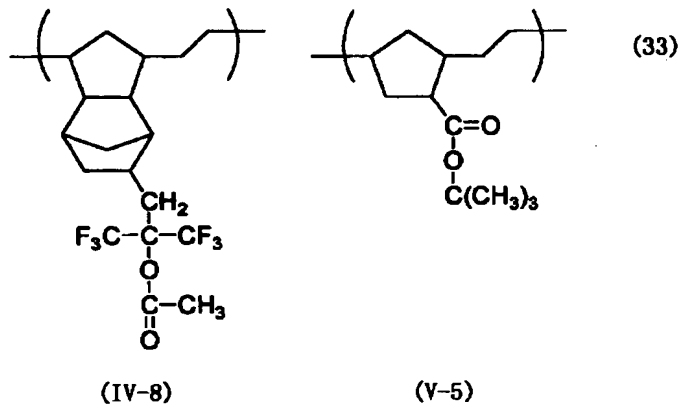
## 【0192】②水素付加

樹脂(A-16)を用い、合成例15と同様にして、水素付加反応を行なった。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルおよびNMRスペクトルにより測定した水素付加率が100%であり、下記式(33)に示す繰返し単位(IV\*

\*-8)と繰返し単位(V-5)とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-17)とする。

【0193】

【化61】



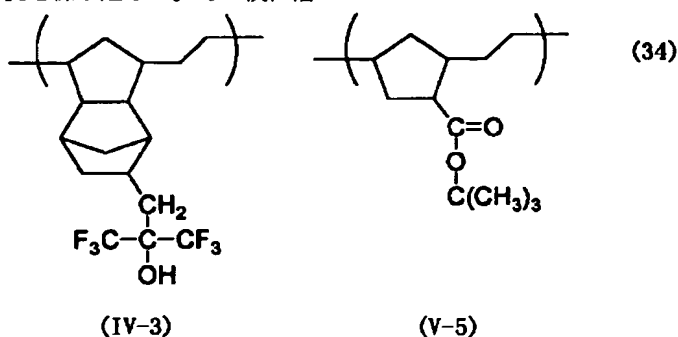
## 【0194】③加水分解

フラスコに、樹脂(A-17)100重量部、テトラヒドロフラン500重量部および水酸化カリウム水溶液(濃度10モル/リットル)50重量部を仕込み、窒素雰囲気中還流下で、6時間加水分解を行った。その後、反応溶液を室温まで冷却し、多量の水とシュウ酸を用いて中和したのち、酢酸メチルにより樹脂を抽出し、樹脂溶液相を水層が中性を示すまで水洗を繰り返した。その後、溶※

30※媒を留去して、樹脂を得た。得られた樹脂は、赤外吸収スペクトルにより測定したメチルカルボニルオキシ基の加水分解率が100%であり、下記式(34)に示す繰返し単位(IV-3)と繰返し単位(V-5)とからなる共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-18)とする。

【0195】

【化62】



## 【0196】合成例18

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチ

ル)-2-ヒドロキシエチル]ビスクロ[2.2.1]

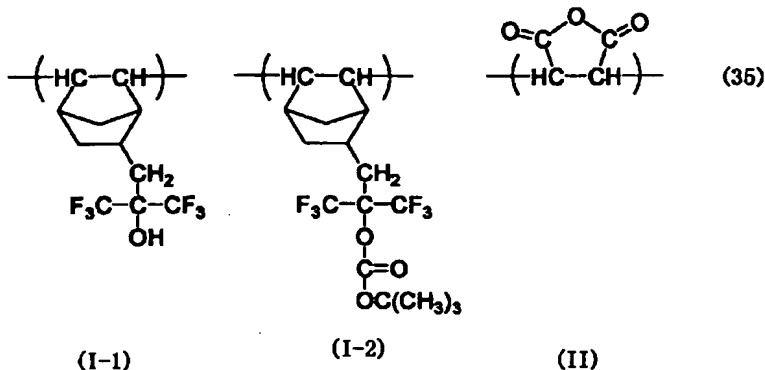
50ヘプト-2-エン5.81g、5-[2,2-ビス(ト

リフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 4.00 g および無水マレイン酸 5.19 g を用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂 16 g を得た。この樹脂は、下記式(35)に示す繰返し単位(I-1)と繰\*

\* 返し単位(I-2)と繰返し単位(II)との共重合モル比が20:30:50、Mwが4,500の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-19)とする。

【0197】

【化63】



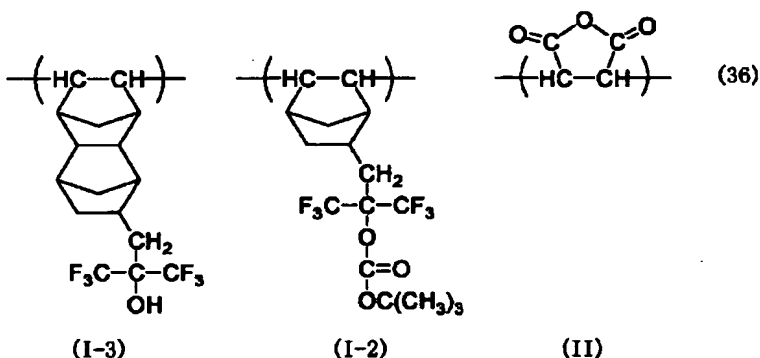
【0198】合成例19

単量体として、8-(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン 20 6.83 g、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 13.25 g および無水マレイン酸 4.92 g を用いた以外は、合成例9※

※と同様にして、樹脂 17 g を得た。この樹脂は、下記式(36)に示す繰返し単位(I-3)と繰返し単位(I-2)と繰返し単位(II)との共重合モル比が20:30:50、Mwが4,200の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-20)とする。

【0199】

【化64】



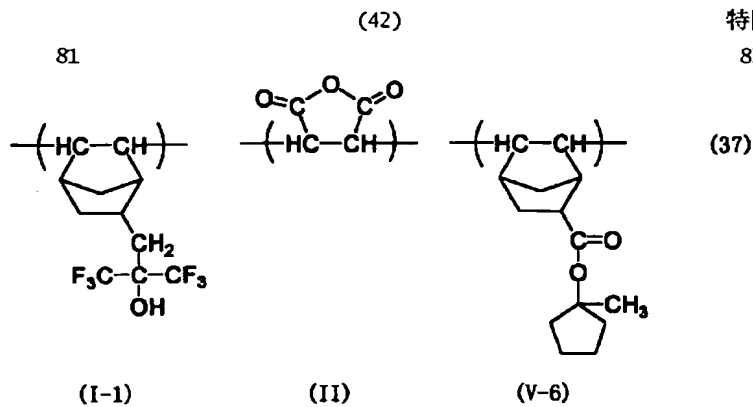
【0200】合成例20

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 8.07 g、無水マレイン酸 7.21 g および5-(1-メチルシクロペンチルオキシカルボニル)ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン 9.72 g を用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂 20

g を得た。この樹脂は、下記式(37)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位(V-6)との共重合モル比が20:50:30、Mwが4,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-21)とする。

【0201】

【化65】



## 【0202】合成例21

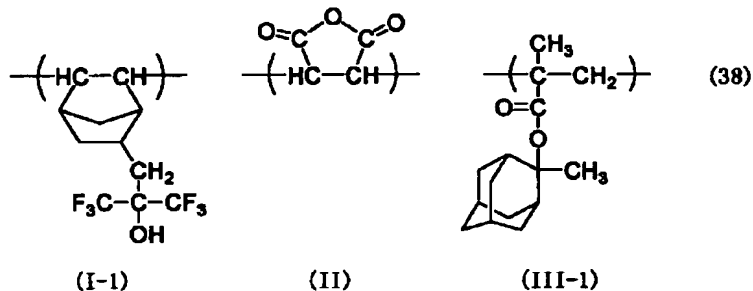
単量体として、5-〔2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル〕ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプト-2-エン7.67g、無水マレイン酸6.86gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル10.47gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂16gを得た。この樹脂は、下記式(38)に示す\*

\*繰返し単位(I-1)と繰返し単位(II)と繰返し単位

(III-1)との共重合モル比が20:50:30、Mwが5,800の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-22)とする。

【0203】

【化66】

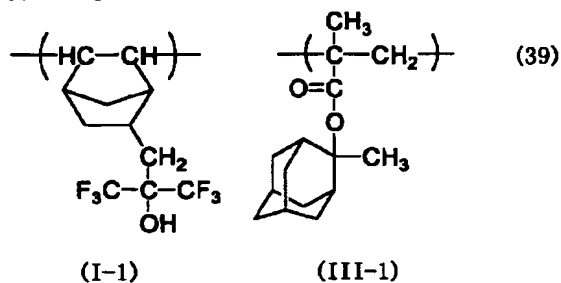


## 【0204】合成例22

単量体として、8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ〔4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>〕ドデカ-3-エン32.69gおよびメタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル17.31gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂18gを得た。この樹脂は、下記式(39)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(III-1)との共重合モル比が50:50、Mwが5,900の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-23)とする。

【0205】

【化67】

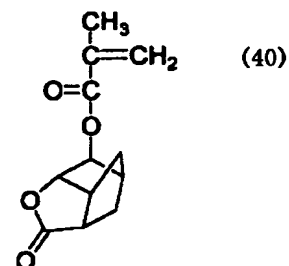


40

トリフルオロメチル-1-ヒドロキシエチル)テトラシクロ〔4, 4, 0, 1<sup>2,5</sup>, 1<sup>7,10</sup>〕ドデカ-3-エン24.50g、メタクリル酸2-(2-メチル)アダマンチル17.31gおよび下記式(40)で表される化合物8.29gを用いた以外は、合成例9と同様にして、樹脂20gを得た。この樹脂は、下記式(41)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(III-1)と繰返し単位(III-3)との共重合モル比が30:40:20、Mwが5,700の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-24)とする。

【0207】

【化68】

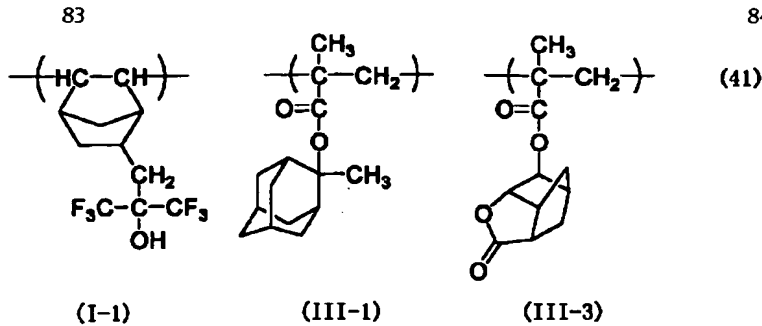


## 【0206】合成例23

単量体として、8-(2, 2, 2-トリフルオロ-1-

【0208】

【化69】

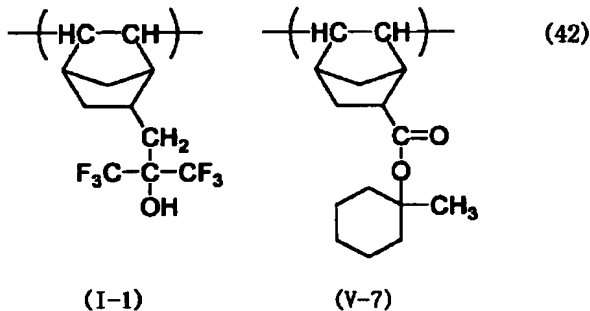


## 【0209】合成例24

単量体として、5-[2,2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン5,53gおよび5-(1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル)ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン4,47gを用いた以外は、合成例6と同様にして、樹脂7gを得た。この樹脂は、下記式(42)に示す繰返し単位(I-1)と繰返し単位(V-7)との共重合モル比が53:37、Mwが30,700、Mnが14,500の共重合体であった。この樹脂を、樹脂(A-25)とする。

【0210】

【化70】



【0211】

【実施例】実施例1~19および比較例1

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各評価を行った。評価結果を表3に示す。表1における樹脂(A-1)~(A-9)、(A-12)、(A-15)、(A-18)~(A-25)以外の成分は、下記の通りである。

## 他の樹脂

a-1: メタクリル酸t-ブチル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸共重合体(共重合モル比=40/40/20、Mw=20,000)

## 酸発生剤(B)

B-1: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

10 B-2: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-3: 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

B-4: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

B-5: ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボジイミド

20 B-6: 4-n-ブトキシ-1-ナフチルテトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート

## 【0212】酸拡散制御剤

C-1: トリ-n-オクチルアミン

C-2: 3-ビペリジノ-1,2-プロパンジオール

C-3: N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン

C-4: N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール

30 C-5: テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド他の添加剤

D-1: デオキシコール酸t-ブチル

D-2: 1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-t-ブチル

D-3: デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル

D-4: 2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン

## 溶剤

E-1: 2-ヘプタノン

E-2: シクロヘキサノン

E-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0213】

【表1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例1	A-1 (90)	B-1 (2.0)	C-2 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例2	A-2 (90)	B-2 (2.0)	C-3 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例3	A-3 (90)	B-4 (3.0)	C-4 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例4	A-4 (90)	B-3 (3.5)	C-4 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例5	A-5 (90)	B-2 (3.0)	C-2 (0.05)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例6	A-6 (90)	B-4 (3.0)	C-3 (0.10)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例7	A-7 (90)	B-4 (3.0) B-5 (2.0)	C-3 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例8	A-8 (90)	B-2 (3.0) B-5 (2.0)	C-4 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例9	A-9 (90)	B-1 (2.0)	C-2 (0.05)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例10	A-12 (90)	B-2 (3.0)	C-4 (0.10)	D-1 (10)	E-1 (430) E-2 (100)

【0214】

\* \* 【表2】

表 1 (つづき)

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤 (部)	他の添加剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例11	A-15 (90)	B-4 (3.0) B-5 (2.0)	C-4 (0.10)	D-3 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例12	A-18 (90)	B-4 (3.0)	C-3 (0.05) C-4 (0.05)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例13	A-19 (90)	B-4 (2.5) B-5 (2.5)	C-3 (0.20)	D-3 (10)	E-3 (430) E-2 (100)
実施例14	A-20 (90)	B-2 (3.0) B-5 (2.0)	C-3 (0.15)	D-3 (10)	E-3 (530)
実施例15	A-21 (90)	B-6 (3.0)	C-2 (0.20)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例16	A-22 (90)	B-4 (2.5) B-5 (2.5)	C-2 (0.17)	D-2 (10)	E-3 (530)
実施例17	A-23 (90)	B-6 (2.5)	C-3 (0.30)	D-3 (10)	E-3 (530)
実施例18	A-24 (90)	B-3 (3.5)	C-1 (0.15)	D-2 (10)	E-1 (430) E-2 (100)
実施例19	A-25 (88)	B-4 (2.0) B-5 (1.5)	C-5 (0.28)	D-4 (12)	E-3 (530)
比較例1	a-1 (90)	B-1 (2.0)	C-1 (0.05)	D-1 (10)	E-1 (530)

【0215】

【表3】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚( $\mu\text{m}$ )	基板	P B		PEB	
			温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時間 (秒)
実施例1	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例2	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例3	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例4	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例5	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例6	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例7	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例8	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例9	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例10	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例11	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例12	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例13	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例14	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例15	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例16	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例17	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例18	0.4	ARC	130	90	140	90
実施例19	0.4	AR-19	130	90	150	90
比較例1	0.4	ARC	130	90	140	90

【0216】

【表4】

表 3

	放射線透過率 (193nm, %)	感 度 (J/m <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	現像欠陥	パターン 形状
実施例1	75	73	0.15	0	良好
実施例2	72	74	0.15	0	良好
実施例3	69	69	0.15	0	良好
実施例4	71	70	0.15	0	良好
実施例5	68	74	0.15	0	良好
実施例6	73	72	0.15	0	良好
実施例7	70	68	0.15	0	良好
実施例8	75	77	0.15	0	良好
実施例9	70	69	0.15	0	良好
実施例10	68	71	0.15	0	良好
実施例11	70	74	0.15	0	良好
実施例12	71	71	0.15	0	良好
実施例13	74	72	0.15	0	良好
実施例14	71	74	0.15	0	良好
実施例15	74	77	0.15	0	良好
実施例16	72	69	0.15	0	良好
実施例17	67	76	0.15	0	良好
実施例18	68	72	0.15	0	良好
実施例19	73	79	0.13	0	良好
比較例1	62	150	0.18	45	良好

【0217】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、かつ解像度に優れるとともに、感度、パターン形状等に\*

30 \*も優れ、しかも微細加工時の現像欠陥が極めて少なく、半導体素子を高い歩留りで製造することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

テーマコード(参考)

502R

(72)発明者 西村 幸生

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山原 登

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 山本 将史

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 梶田 徹

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 イトウ ヒロシ

アメリカ合衆国、カリフォルニア州  
95120、サンノゼ、ハリーロード 650



F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC04  
AC08 AD03 BE00 BG00 FA03  
FA12 FA17  
4J002 BK001 EH058 EH138 EN047  
EN137 ER006 EU077 EU117  
EV296 GP03

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**